



Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque

Joël Azevedo

► To cite this version:

Joël Azevedo. Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112097 . tel-00846430

HAL Id: tel-00846430

<https://theses.hal.science/tel-00846430>

Submitted on 19 Jul 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

l'Université de Paris-Sud

École doctorale de Physique de la région parisienne

par

JOËL AZEVEDO

pour obtenir le grade de Docteur

Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque

Thèse soutenue le 28 juin 2013 devant le jury composé de :

Alain Pénicaud	CRPP CNRS Pessac	Rapporteur
Yvan Bonnassieux	LPICM Ecole Polytechnique	Rapporteur
Erik Dujardin	CEMES CNRS Toulouse	Président du jury
Rose-Marie Sauvage	DGA	Examineur
Christophe Colbeau-Justin	LCP Université Paris-Sud	Directeur de thèse
Vincent Derycke	CEA Saclay SPEC	Encadrant CEA
Jean-Jacques Benattar	CEA Saclay SPEC	Invité

Remerciements

Le travail accompli durant ces trois années a été réalisé au sein du Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC) dans le cadre d'un projet commun entre le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) et la Direction Générale de l'Armement (DGA). Je tiens donc, en premiers lieux, à remercier la DGA pour son soutien à ce projet et plus particulièrement ma responsable à la DGA, Madame Rose-Marie Sauvage, pour le caractère systématiquement agréable conféré à nos échanges.

Il convient ensuite de remercier ceux qui ont assuré l'encadrement scientifique de cette thèse. Par ordre chronologique je commencerai donc par remercier mon premier directeur de thèse, Monsieur Jean-Jacques Benattar, pour sa confiance et la grande autonomie qu'il m'a accordée durant la première année et demie de ma thèse, avant d'accepter un poste au Japon. Un grand merci à ceux qui ont assuré l'encadrement scientifique dans la deuxième partie de mon doctorat et notamment à mon deuxième directeur de thèse, Monsieur Christophe Colbeau-Justin, pour m'avoir ouvert les portes du Laboratoire de Chimie Physique (LCP). J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, Monsieur Vincent Derycke, pour son enthousiasme, la passion dont il fait preuve et ses remarques constructives qui ont rendu mon encadrement des plus enrichissants. Impossible de ne pas associer à ces premiers remerciements Monsieur Stéphane Campidelli pour le savoir et la bonne humeur qu'il a partagés sans modération à chacune de nos rencontres. Merci également à Monsieur Sébastien Sorgues pour m'avoir fait découvrir les rouages de la TRMC.

Je tiens particulièrement à remercier Alain Pénicaud et Yvan Bonnassieux d'avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également Erik Dujardin de faire partie de mon jury en tant qu'examineur.

Avant toute autre chose je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux personnes qui ont permis que le changement d'organisation à mi-thèse se passe dans les meilleures conditions. Je pense notamment à Messieurs Eric Vincent puis François Daviaud, chefs de Service du SPEC, mais également à Claudine Chaleil et Roland Tourbot.

Cette thèse est caractérisée par les nombreuses passerelles qui ont pu être établies entre l'assemblage des nano-objets carbonés et des domaines très variés. Je commencerai donc par citer celles concernant mes collègues du Laboratoire d'Electronique Moléculaire (LEM). Je pense notamment à Pascale Chenevier, Léa Darchy et Nassim Hanifi pour les compétences qu'ils ont développés dans le cadre de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone ; Ismail Hijazi et Stéphane Campidelli pour la synthèse de magnifiques (en toute impartialité) porphyrines et pour les tests de fonctionnalisation du graphène et enfin

Arianna Filoramo et Thomas David. Bien entendu je n'oublie pas Khanh Hy, Grégory et Gildas dont les sujets de recherche se prêtaient moins à un travail commun mais il n'empêche que nos discussions étaient un réel plaisir. Un merci spécial à Théo (Mr Cabaret) pour son aide « Originesque » et sa bonne humeur. Je tiens à tous vous remercier pour les moments agréables que nous avons passés ensemble au labo ou à l'extérieur.

Cette thèse a permis d'établir de nombreuses collaborations avec différents laboratoires. En restant au sein du CEA Saclay j'adresse un grand merci à mes collègues du Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces. Plus particulièrement je remercie Renaud Cornut pour toutes les discussions enrichissantes que l'on a pu avoir mais également pour toutes les belles expériences réalisées en SECM (et il y reste plein de jolies choses à faire !). Je tiens également à remercier Pascale Jegou et Jocelyne Leroy pour leur expertise en XPS. Encore une fois, je ne peux terminer ce passage sans remercier tout les permanents et non permanents que j'ai côtoyés au LCSi ou sur un terrain de foot, notamment Claire, Jelena, Tiphaine, Tania, Céline, Laure, Serge, Bruno, Pascal, Thomas(s), Olivier, Laurent, Cédric et Xavier, merci pour votre bonne humeur !

En restant au CEA mais en allant cette fois du côté de Grenoble je tiens à remercier Anne Ghis et Nawres Sridi pour la collaboration enrichissante que nous avons établie concernant les membranes vibrantes à base de graphène oxydé. Chacune de nos rencontres ou de nos échanges téléphoniques était un vrai plaisir !

Ce n'est pas une nouvelle, il faut du temps et parfois de l'aide pour débloquer un problème ou pour pouvoir creuser davantage un premier résultat prometteur. Ce temps, Romain et Delong ont pu en consacrer et je les remercie sincèrement, on aura maltraité le graphène oxydé à haute température mais ça en valait le coup !

Je tiens maintenant à remercier du fond du cœur deux personnes qui comptent énormément à mes yeux et que j'ai eu le bonheur (je dirais même l'honneur) de côtoyer. Galanterie oblige je commence par toi Claire. Mes remerciements ne se dirigent pas seulement à la post-doc qui m'a encadré au début de ma thèse, mais à une personne exceptionnelle avec qui j'ai passé d'excellents moments. Avec toi dans les parages il devenait alors humainement impossible d'être de mauvaise humeur durant cette première année. Dommage que notre relation n'ait pas survécu plus longtemps... Les meilleurs souvenirs de cette première année sont indissociables du deuxième membre éminent de feu le « club », et oui, tu t'es sûrement reconnu Pascal ! Par où commencer ? Pour être vraiment synthétique je dirais juste que tu es quelqu'un de génial ! Quand une personne est toujours présente pour t'aider et que tu peux lui faire une entière confiance, je crois qu'il n'y a pas d'autres mots.

Durant cette thèse j'ai eu la chance d'enseigner à l'Université Paris Sud 11 et d'encadrer deux stagiaires. Ce fut deux expériences différentes mais ô combien plaisantes et enrichissantes. Tout d'abord merci à Bénédicte Lepoittevin, Isabelle Lampre et Philippe

Pigeon pour la confiance qu'ils m'ont témoignée dans le cadre de l'enseignement à l'Université. Bien entendu je n'oublie pas de remercier Soumia, Danièle, Youssef et Vincent, c'était un vrai plaisir d'enseigner avec vous ! Merci à présent à mes stagiaires, à Justine pour sa bonne humeur et à Vincent pour sa curiosité et toutes ses remarques. Vous m'avez appris qu'encadrer un stage demande beaucoup de temps et d'énergie et j'espère que vous en gardez d'aussi bons souvenirs que moi.

Je tiens à remercier les désormais docteurs ou futur docteurs du SPEC avec lesquels j'ai eu beaucoup de plaisir à discuter. Merci également à tout le personnel de l'atelier avec un merci spécial pour toi Dom, merci d'avoir toujours été présent pour te pencher sur mes différents problèmes et d'avoir fait en sorte que mes croquis prennent vie ! Un travail toujours parfait et fait avec le sourire, que demander de plus ?

Pour ce qui est des problèmes administratifs, ils n'ont jamais résisté aux deux spécialistes que sont Nathalie et Corinne, merci pour votre disponibilité et votre bonne humeur ! Niveau bonne humeur justement je dois aussi remercier tous ceux qui en sont remplis et que je croisais toujours avec plaisir au détour d'un couloir, je pense notamment à Greg, Gérald, Patrice ou encore Jean-Michel, ne changez rien !

Enfin, la fin de cette thèse marquant également une page qui se tourne, je profite de ce rapport pour remercier de tout cœur mes proches et notamment mes parents et mes deux sœurs pour leur présence infaillible tout au long de ces années. Sans eux, je ne serai assurément pas devenu l'homme que je suis, merci pour tout !

Abréviations et acronymes

AcEt : Acide acétique
AFM : Atomic Force Microscope
Ar : Argon
BHF : Acide fluorhydrique tamponné
CeVO₄ : Oxyde de cérium vanadium
C₂H₂ : Acétylène
CMC : Concentration Micellaire Critique
cMUT : Micro-transducteurs Ultrasoniques capacitifs
CVD : Chemical Vapor Deposition
DFT : Density Functional Theory
DGU : Density Gradient Ultracentrifugation
DMF : Diméthylformamide
E_G : Largeur de la bande interdite d'un semiconducteur
FF : Facteur de Forme
GIC : Graphite Intercalation Compound
GO : Graphène Oxydé
H₂ : Dihydrogène
H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène
H₂SO₄ : Acide sulfurique
HI : Acide Iodhydrique
HiPco : High Pressure Carbon monoxide
HNO₃ : Acide nitrique
I_{ph} : Courant photogénéré
I_{SC} : Intensité de court-circuit
ITO : Indium Tin Oxide
KClO₃ : Chlorate de potassium
KMnO₄ : Permanganate de potassium
KOH : Hydroxyde de potassium
LBL : Layer-By-Layer
LCD : Liquid Crystal Display
LED : Light Emitting Diode
LEM : Laboratoire d'Electronique Moléculaire
m-NTCs : Nanotubes de carbone métalliques
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MIS : Metal Insulator Semiconductor
Mn₂O₇ : Heptoxyde de dimanganèse
N₂H₄ : Hydrazine
NaBH₄ : Borohydrure de sodium
NaOH : Hydroxyde de sodium

NMP : *N*-Methyl-2-Pyrrolidone
 NO₂ : Dioxyde d'azote
 N₂O₄ : Tétroxyde de diazote
 NPs : Nanoparticules
 nSi : Silicium dopé N
 NTCs : Nanotubes de Carbone
 PDP : Plasma Display Panel
 PEN : Polyéthylène Naphtalate
 PET : Polyéthylène Téréphtalate
 P_{lum} : Puissance de la lumière blanche éclairant les cellules solaires
 P_{max} : Puissance maximale développée par la cellule solaire
 PMMA : Méthacrylate de polyméthyle
 pSi : Silicium dopé P
 PV : Photovoltaïque
 rGO : Graphène Oxydé réduit
 R_f : Résistance d'un film continu
 RIE : Reactive Ion Etching
 R_p : Résistance parallèle
 R_s : Résistance série
 RTA : Rapid Thermal Annealing
 sc-NTCs : Nanotubes de carbone semiconducteurs
 SDBS : Sodium Dodecylbenzenesulfonate
 SF₆ : Hexafluorure de soufre
 SECM : Scanning Electrochemical Microscopy
 SPEC : Service de Physique de l'Etat Condensé
 SRH : Shockley-Real-Hall
 TEM : Transmission Electron Microscopy
 TFE : Transfert de Film Epais
 TFE - H : Transfert de Film Epais à géométrie Hémisphérique
 TFE - V : Transfert de Film Epais à géométrie Verticale
 TFN : Transfert de Films Noir
 TiO₂ : Dioxyde de titane
 TRMC : Time Resolved Microwave Conductivity
 UV : Ultraviolet
 V_{oc} : Tension en circuit ouvert
 XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
 ZCE : Zone de Charge d'Espace
 ZnP : 5,10,15,20-tétra(4-terbutyl-phenyl)porphyrine de zinc

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
FILMS DE TENSIOACTIFS POUR L'ASSEMBLAGE DE NANO-OBJETS SUR SURFACE	7
Introduction	9
1. Films noirs de tensioactifs.....	10
1.1. Le drainage des films de tensioactifs	10
1.2. Insertion de nano-objets dans les films noirs de tensioactifs.....	12
1.3. Procédés de transfert sur surface des films noirs de tensioactifs	14
2. Films de nanoparticules sur surface par transfert de films de tensioactifs	17
2.1. Limitations du transfert par films noirs	17
2.2. Transfert de films épais sur surface.....	18
2.3. Bilan	24
3. Propriétés et intérêt des films de nanotubes de carbone monoparois : Etat de l'art.....	26
3.1. Introduction aux nanotubes de carbone	26
3.2. Enjeux liés à la réalisation des films de nanotubes de carbone	27
3.3. Etat de l'art de la réalisation de films de nanotubes	28
4. Films de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs : Résultats	31
4.1. Films de nanotubes de carbone réalisés sur substrats plans	32
4.2. Propriétés optiques et électriques des électrodes réalisées.....	39
4.3. Transfert de films de tensioactifs sur substrats structurés	41
5. Bilan et perspectives des films de nanotubes de carbone transférés sur surface	47
Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	51
ASSEMBLAGE DE GRAPHENE OXYDE ET REALISATION DE FILMS A MORPHOLOGIE CONTROLEE	55
Introduction	57
1. Graphène : propriétés et enjeux.....	59
1.1. Graphène et optoélectronique.....	59
1.2. Les voies de synthèse du graphène	60
1.3. Propriétés optiques et électriques	63
1.4. Films de graphène exfolié et limitations	65
2. Synthèse, structure et propriétés du graphène oxydé : Etat de l'art	67
2.1. Synthèses du graphite oxydé.....	67

2.2. Synthèses du graphène oxydé	68
2.3. Structure chimique du graphène oxydé.....	71
2.4. Graphène oxydé et caractères amphiphiles	75
3. Caractérisation et propriétés des feuillets synthétisés.....	77
3.1. Procédures de synthèse	77
3.2. Caractérisation des feuillets synthétisés.....	79
4. Assemblage contrôlé de feuillets de graphène oxydé.....	86
4.1. Défis liés à la formation de films de graphène oxydé	86
4.2. Assemblage contrôlé de petits feuillets de graphène oxydé.....	88
4.3. Assemblage contrôlé de grands feuillets de graphène oxydé.....	93
4.4. Assemblage par transfert d'un film vertical : réalisation de films sur de grandes surfaces	99
5. Comparaison des résultats sur le contrôle des films de GO	103
Conclusion	107
Références bibliographiques	108
 REDUCTION ET CARACTERISATION DES FILMS DE GRAPHENE OXYDE	 113
Introduction.....	115
1. Réduction du graphène oxydé : Etat de l'art et stratégie adoptée	116
1.1. Critères d'évaluation de la réduction	116
1.2. Les voies de réduction	118
1.3. Mécanismes de réduction.....	124
1.4. Stratégie de réduction adoptée au cours de cette thèse	129
2. Evaluation des propriétés électriques et optiques du graphène oxydé après réductions	134
2.1. Evaluation de la conductivité par SECM.....	134
2.2. Etude de la réduction à l'échelle des feuillets individuels	138
2.3. Réalisation d'électrodes transparentes	143
3. Comparaison des propriétés opto-électriques des électrodes carbonées	149
3.1. Comparaison entre films de rGO	149
3.2. Comparaison entre électrodes carbonées	151
Conclusion	153
Références bibliographiques	154
 EFFET PHOTOVOLTAÏQUE A L'INTERFACE CARBONE/SILICIUM	 159
Introduction.....	161
1. Les cellules photovoltaïques inorganiques : Etat de l'art	162
1.1. Principe de la conversion photovoltaïque	162
1.2. Caractéristiques d'une cellule solaire	164
1.3. Différentes générations de cellules PV inorganiques.....	165
1.4. Cellules PV carbone/silicium.....	166

2. Partie expérimentale : Moyens d'évaluation des propriétés des hétérojonctions	170
2.1. Introduction aux phénomènes de recombinaisons de surface et de volume	170
2.2. Principe de la mesure par Time Resolved Microwave Conductivity	172
2.3. Procédure de réalisation des hétérojonctions	173
3. Analyses des hétérojonctions nanotubes de carbone/silicium.....	175
3.1. Séparation des charges induites par la formation de l'hétérojonction.....	175
3.2. Influence de la densité et du type de tubes sur la séparation des charges	178
4. Réduction des films de graphène oxydé et évolution des caractéristiques des cellules.....	181
5. Perspectives.....	183
5.1. Influence de l'environnement sur les propriétés photovoltaïques	183
5.2. Une plateforme d'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone	185
Conclusion.....	189
Références bibliographiques.....	190
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	193
ANNEXE	201

Introduction générale

Les deux dernières décennies ont été marquées par le développement des nanosciences et des nanotechnologies. Le préfixe « nano » est ajouté à toujours plus de nouveaux termes tels nanochimie, nanostructuration ou encore nanotoxicologie qui rejoignent les plus anciens, comme nanoparticules ou nanoélectronique. La base de cette évolution repose sur un constat : les propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique sont fondamentalement différentes de celles observées aux échelles supérieures. Longtemps confiné à la recherche académique cet intérêt pour le « nanomonde » et pour l'ensemble des perspectives qu'il offre, s'étend à présent aux industriels. Il est vrai que le champ des possibilités offertes par les nanotechnologies ne cesse de croître étendant les promesses de cette nouvelle branche des sciences modernes à de nombreuses disciplines telles que, pour ne citer qu'elles, la médecine, les matériaux, les communications ou encore, l'énergie.

Mais qu'entend-on exactement par nanotechnologies ? La définition évolue et reste sujette à débat. En effet, s'il était communément admis que l'on peut parler de nanotechnologies lorsque l'on manipule des matériaux de moins de 100 nm, cette définition est à présent obsolète. Il est désormais plus courant de considérer les nano-objets lorsqu'au moins une de leurs dimensions est de l'ordre du nanomètre. Par ailleurs le terme "manipulation" est trop général et, pour être plus précis, il est intéressant de distinguer deux types d'approches: les approches dites *top-down* et *bottom-up*.

Consacrée à la miniaturisation des dispositifs ou des structures à partir d'une matière première à l'échelle macroscopique, l'approche *top-down* implique généralement de nombreuses étapes technologiques complexes. L'approche *bottom-up*, quant à elle, propose d'utiliser directement les nano-objets afin de les assembler, de les structurer depuis l'échelle nanométrique. L'un des enjeux principaux de l'approche *bottom-up* repose sur le contrôle précis de tels assemblages. Cependant, à cette échelle, les effets de surfaces deviennent prépondérants comparés aux effets volumiques et il est nécessaire de développer des techniques de fabrication et de caractérisation adaptées.

Parmi les méthodes de dépôt de nano-objets existantes beaucoup reposent sur l'auto-assemblage. Dans sa définition la plus large, l'auto-assemblage fait référence aux procédés par lesquels les nanoparticules s'organisent de façon spontanée suite à des interactions spécifiques directes (par exemple, par les forces inter-particulaires) et/ou, indirectement, par l'intermédiaire de leur environnement (utilisation de substrats structurés ou fonctionnalisés, application d'un champ externe). Plusieurs méthodes sont traditionnellement utilisées pour assembler des films de nano-objets sur des surfaces, les

plus répandues étant certainement les techniques de « *drop casting* », de « *dip casting* », de « *spin coating* » mais également les techniques de Langmuir-Blodgett et de Langmuir-Shaefer. Les premières citées sont de loin les plus simples mais également les plus limitées lorsqu'il s'agit d'obtenir des monocouches uniformément organisées sur de grandes distances. Les méthodes de Langmuir, au contraire, permettent de densifier un film de nano-particules situées à l'interface eau/air et donc de contrôler leur arrangement avant de transférer les nano-objets sur substrats solides. Cette technique peut mener à l'obtention d'arrangements denses et compacts de grande qualité. Le besoin de parfaitement contrôler les arrangements de nano-objets sur de grandes distances répond à la nécessité d'ajuster les propriétés des nanomatériaux réalisés.

Parmi les nanomatériaux prometteurs, ceux à base d'atomes de carbone sont au cœur de nombreuses études très récentes. Dernier « découvert » dans la famille des nano-objets carbonés le graphène, feuillet bidimensionnel d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille, présente de grandes similitudes avec ses prédécesseurs à « zéro dimension » (les fullerènes), une dimension (les nanotubes de carbone) ou encore trois dimensions (le graphite). Comme le montre la figure 1, par différents types d'arrangements, d'enroulements ou de superpositions d'un feuillet de graphène, il est possible de remonter aux différentes formes allotropiques du carbone. Ces nano-objets carbonés présentent des propriétés exceptionnelles alliant légèreté et robustesse avec des propriétés optiques et électroniques fascinantes. Par la suite nous nous intéressons plus particulièrement aux nanotubes de carbone et au graphène.

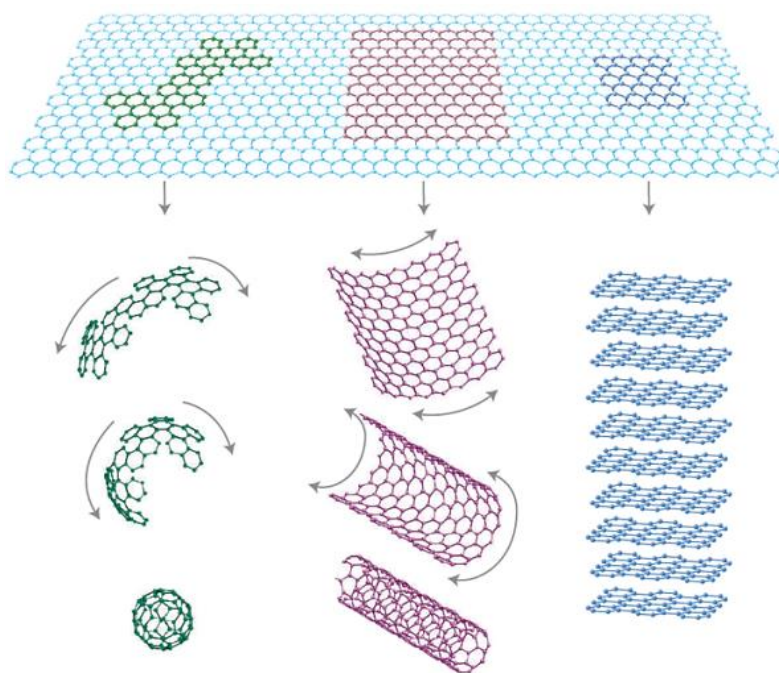


Figure 1. - Représentation schématique des objets carbonés de type fullerène, nanotube et graphite « formés » à partir d'un feuillet de graphène.

La découverte de ces nouveaux types d'arrangements 1D et 2D d'atomes de carbone et la mise en évidence de leurs propriétés extraordinaires s'est très vite accompagnée d'un engouement général de la communauté scientifique. Il est vrai que les attentes suscitées par l'exploitation des propriétés de ces nouveaux nano-objets sont nombreuses et s'étendent sur des domaines extrêmement variés allant de l'électronique à la mécanique en passant par la chimie et la production et le stockage de l'énergie. Parmi les applications envisagées, la réalisation d'électrodes transparentes constitue l'une des voies les plus étudiées.

La grande majorité des dispositifs optoélectroniques émettant ou détectant de la lumière nécessitent au moins une électrode transparente. C'est notamment le cas des diodes électroluminescentes et des cellules photovoltaïques. Les électrodes transparentes utilisées actuellement sur le marché sont très majoritairement à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO pour *Indium Tin Oxide*). Le succès de ce matériau repose sur des caractéristiques optiques et électriques particulièrement intéressantes puisque pour des transparences supérieures à 90 % (mesurée à 550 nm), la résistance de ces films est de l'ordre de 20 Ω/sq . Cependant, l'ITO doit faire face à certains inconvénients inhérents à sa composition, à sa morphologie ou encore à sa résistance chimique et mécanique. En effet, l'indium est un élément rare et au cours fluctuant, l'ITO est un matériau assez rugueux et peu résistant aux environnements acides et basiques ainsi qu'aux contraintes mécaniques.

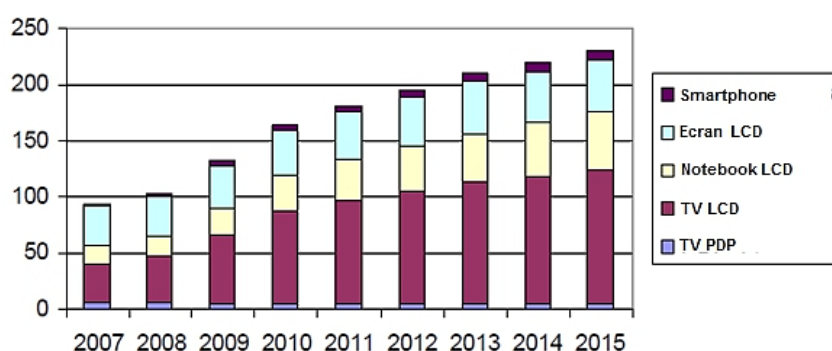


Figure 2. - Histogramme prévisionnel de l'évolution des surfaces d'ITO déposées (en million de m^2) et applications concernées. Source Saint-Gobain (LCD = liquid crystal display, PDP = plasma display panel).

Dans un contexte où la demande en électrodes transparentes robustes et éventuellement flexibles ne va cesser d'augmenter au cours des prochaines années (figure 2) des alternatives à l'ITO sont envisagées. Parmi elles, figure la réalisation d'électrodes transparentes à base de nanomatériaux et en particulier de nanotubes de carbone et de graphène.

Promis à révolutionner, entre autres, ce domaine des électrodes transparentes, les nanotubes de carbone peinent à être intégrés à grande échelle et ce, malgré un niveau de maturité important en termes de synthèse et de purification. Bien que plus récente, la

production de graphène, aidée par les avancées faites autour de son prédécesseur unidimensionnel, semble avoir pris son envol plus rapidement. Notamment sous l'impulsion d'industriels, les améliorations apportées à la synthèse de graphène, en particulier par CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ont été significatives au cours de ces dernières années. Cependant, les voies reposant sur l'utilisation du graphite, composé abondant sur Terre, sont largement considérées comme étant plus viables pour l'obtention de graphène en très grande quantité et à moindre coût. Tandis que la méthode « historique » d'exfoliation au scotch semble ne pas pouvoir être transposée à grande échelle, d'autres voies d'exfoliation du graphite dans différents solvants et/ou avec plusieurs composés d'intercalation sont à l'étude. Malgré les progrès récents, cette exfoliation directe du graphite en solution mène généralement à l'obtention de feuillets d'assez faibles dimensions. Le domaine de l'exfoliation directe du graphite nécessite d'être davantage exploré afin d'obtenir de grands feuillets de graphène en suspension.

Il existe une autre voie pour obtenir en grande quantité ces feuillets carbonés. Cette voie repose sur une première étape d'oxydation du graphite qui entraîne une fonctionnalisation des plans de graphène par des groupements oxygénés. Cette fonctionnalisation se traduit par une augmentation de la distance entre les plans et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile. La combinaison de ces deux propriétés facilite grandement l'exfoliation du graphite oxydé en milieu aqueux permettant d'obtenir des feuillets monocouches de graphène oxydé en suspension dont la surface est bien plus grande que lors de l'exfoliation directe du graphite. Cependant, le graphène oxydé (noté GO par la suite) est un matériau isolant et, même si son utilisation directe fait l'objet de nombreuses études dans les domaines de la nanochimie et de la biologie, il est nécessaire de le réduire pour recouvrer des propriétés électriques et donc se rapprocher des propriétés du graphène. Notons qu'il convient de bien distinguer le « graphène oxydé réduit » (noté rGO par la suite) du graphène proprement dit, même si cette distinction n'est pas toujours claire dans la littérature. En effet, à l'heure actuelle, le graphène obtenu par exfoliation ou par synthèse CVD présente de meilleures propriétés électriques que le rGO. Deux types de réduction sont traditionnellement utilisés, la première consiste en un traitement chimique tandis que la deuxième, plus efficace pour améliorer les performances électriques, consiste à recuire l'échantillon à très haute température (typiquement autour de 1100 °C).

L'utilisation de rGO dans des dispositifs est confrontée à deux points bloquants. Le premier concerne les propriétés du matériau et donc, de façon plus globale, la mise au point de méthodes de réduction efficaces. Le deuxième fait écho à celui mentionné pour les nanotubes de carbones et concerne les moyens d'intégration de ce nano-objet dans des dispositifs, notamment les moyens d'assembler ces feuillets de façon contrôlée.

Dans le cadre de cette thèse nous avons développé une méthode de transfert originale basée sur l'utilisation de films de tensioactifs afin de contrôler précisément la morphologie

de films de nano-objets. Tandis que dans le cas des nanotubes le défi majeur se situe au niveau du contrôle de la morphologie et du transfert sur différents types de substrats, le cas des films de graphène ou, plus précisément, de films de graphène oxydé réduit, est plus complexe. En effet, il est nécessaire d'assurer un contrôle des différentes étapes allant de la synthèse à la réduction des films en passant par l'assemblage de très grands feuillets sur de grandes surfaces. L'évolution vers des grands feuillets est inévitable pour minimiser le nombre de jonctions inter-feuillets au sein des électrodes transparentes réalisées. L'optimisation des propriétés optiques et électriques de nos films de nano-objets nous permet d'envisager leur intégration dans des dispositifs. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons notamment à l'étude d'un type de cellules solaires récent reposant sur une hétérojonction entre un film de nano-objets carbonés et une surface de silicium.

Le premier chapitre est dédié à l'assemblage de nano-objets. Dans un premier temps nous proposons un résumé des principales caractéristiques de l'approche développée antérieurement au SPEC et basée sur l'utilisation d'un *film noir* de tensioactifs. Nous démontrons ensuite que l'optimisation des conditions expérimentales, et notamment le passage à des films de tensioactifs avec un cœur aqueux plus important, nous permet d'apporter des évolutions significatives à la méthode de transfert par film hémisphérique de tensioactifs. Le champ des possibilités de la méthode a été étendu à de nombreux nano-objets et à des surfaces aux différentes mouillabilités ou structures. Nous appliquons plus particulièrement ce nouveau savoir-faire à la réalisation de films de nanotubes de carbone à morphologie contrôlée allant jusqu'à la formation d'électrodes transparentes.

Le deuxième chapitre est consacré aux études réalisées sur le graphène. Après avoir resitué les différents enjeux liés à l'obtention de graphène en grande quantité nous présentons de façon plus précise les différentes étapes essentielles à l'obtention de feuillets de graphène oxydé. L'optimisation des différents paramètres expérimentaux nous permet d'assurer la compatibilité de l'approche traditionnelle par transfert d'une bulle hémisphérique de tensioactifs pour contrôler les assemblages de graphène oxydé. La surface des feuillets étant un élément crucial dans de nombreux domaines, les travaux ont été menés avec pour objectif principal l'obtention et l'assemblage de très grands feuillets de graphène oxydé. Notre approche présente de nombreux avantages en comparaison des autres méthodes de dépôts de graphène oxydé en solution et permet également, par changement de géométrie du film de tensioactifs (passant d'une géométrie hémisphérique à un film plan vertical de grande dimension), d'être utilisée pour le transfert de nano-objets sur de très grandes surfaces.

Le troisième chapitre traite de la réduction du GO et des moyens d'évaluer l'évolution de ses propriétés chimiques, optiques et électriques en fonction de différentes conditions

employées. Parmi les moyens d'analyse des propriétés électriques nous montrons que la microscopie électrochimique à balayage (SECM pour *Scanning Electrochemical Microscopy*) se révèle être un outil particulièrement pertinent. Concernant les propriétés optiques et électriques des films de rGO, différentes voies de réduction sont étudiées afin d'obtenir des électrodes transparentes performantes.

Dans le quatrième chapitre les électrodes précédemment formées sont intégrées dans des dispositifs de type cellules photovoltaïques. Les cellules sont réalisées à partir d'une hétérojonction entre film carboné et silicium. Après avoir mis en avant la possibilité d'utiliser la TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*) pour analyser ces interfaces nous présentons les perspectives liées à cette étude, notamment dans le cadre de l'analyse des propriétés de dopage.

Enfin, dans le chapitre de conclusion, nous proposons un bilan des avancées réalisées ainsi qu'un ensemble de perspectives ouvertes par la maîtrise des films des nano-objets carbonés. En particulier, les collaborations en cours et rendues possibles par les travaux de cette thèse sont évoquées. Celles-ci concernent, entre autres, la réalisation de transistors à base de nanotubes fonctionnalisés, la suspension de membranes de GO et de rGO ou encore la réduction localisée de GO par SECM.

Chapitre 1

Films de tensioactifs pour l'assemblage de nano-objets sur surface

Introduction	9
1. Films noirs de tensioactifs.....	10
1.1. Le drainage des films de tensioactifs	10
1.2. Insertion de nano-objets dans les films noirs de tensioactifs.....	12
1.3. Procédés de transfert sur surface des films noirs de tensioactifs.....	14
2. Films de nanoparticules sur surface par transfert de films de tensioactifs	17
2.1. Limitations du transfert par films noirs	17
2.2. Transfert de films épais sur surface.....	18
2.3. Bilan.....	24
3. Propriétés et intérêt des films de nanotubes de carbone monoparois : Etat de l'art.....	26
3.1. Introduction aux nanotubes de carbone.....	26
3.2. Enjeux liés à la réalisation des films de nanotubes de carbone	27
3.3. Etat de l'art de la réalisation de films de nanotubes	28
4. Films de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs : Résultats	31
4.1. Films de nanotubes de carbone réalisés sur substrats plans	32
4.2. Propriétés optiques et électriques des électrodes réalisées	39
4.3. Transfert de films de tensioactifs sur substrats structurés	41
5. Bilan et perspectives des films de nanotubes de carbone transférés sur surface	47
Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	51

*" La succession de chercheurs est comparable à
un seul homme qui apprend indéfiniment. "*

Blaise Pascal

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'insertion de nano-objets dans des films de tensioactifs et au transfert de ces films sur des surfaces. La section 1 porte sur la description de ces films et plus particulièrement sur les caractéristiques d'un film de tensioactifs particulier : le film noir. Résultant d'un drainage extrême de l'eau, la structure de ce film n'est alors plus composée que d'une bicouche de tensioactifs. La nature même de ces films leur confère des propriétés de confinement de nano-objets, comme cela a été montré dans le cadre d'études antérieures sur l'insertion de monocouches de protéines par exemple. Par ailleurs, des études ont précédemment été menées au sein de notre équipe afin de transférer ces films noirs de tensioactifs sur surface hydrophobe. Pour faciliter l'adhésion sur substrat de ce film extrêmement fragile le transfert est effectué à l'aide d'un film hémisphérique.

Dans la section 2, nous présentons comment les limites de cette approche peuvent être repoussées pour permettre le contrôle morphologique des films de nano-objets assemblés sur différentes surfaces. Après avoir défini les limitations intrinsèques de l'approche par films noirs nous montrons le potentiel que représente le transfert de films plus « épais » (*i.e.* ayant un cœur aqueux plus important mais inférieur à 700 nm).

La section 3 a pour but de resituer le contexte et les enjeux liés aux films de Nanotubes de Carbone (NTCs). Le contrôle morphologique des films de nanotubes (homogénéité, densité, épaisseur, alignement) est crucial pour de nombreuses applications. Dans ce contexte nous démontrons dans la section 4 les résultats liés à l'optimisation de notre approche pour atteindre ce degré de contrôle morphologique sur différents types de surfaces (hydrophiles, hydrophobes, structurées). Des électrodes transparentes aux propriétés optiques et électriques contrôlées sont réalisées par assemblage de films multicouches notamment par ajustement de la densité et du nombre de films superposés. Dans la dernière partie de ce chapitre nous proposons un bilan des avantages et inconvénients de la technique développée.

1. Films noirs de tensioactifs

Dans cette première partie, nous resituons le contexte de l'étude basée sur l'utilisation d'une méthode développée au sein du laboratoire : le transfert de films noirs de tensioactifs. Nous présentons, entre autres, les caractéristiques et propriétés de ces films ainsi que la méthode mise au point pour les transférer sur surface hydrophobe.

1.1. Le drainage des films de tensioactifs

Les tensioactifs, également appelés surfactants (abréviation de *surface active agents*), sont des composés chimiques qui, de par leur nature amphiphile (deux parties de polarité différente, l'une lipophile et l'autre hydrophile), ont la propriété de s'adsorber aux interfaces et de diminuer les tensions interfaciales. Les tensioactifs sont traditionnellement constitués d'une « queue » hydrophobe et d'une « tête » hydrophile (figure 1.1).

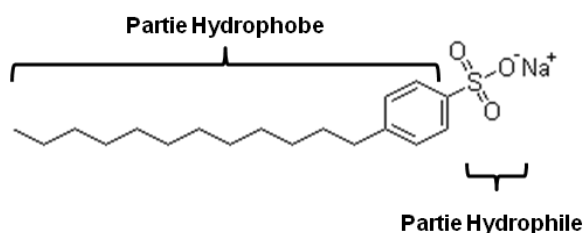


Figure 1.1 - Formule topologique d'une molécule de Sodium Dodécylbenzène Sulfonate (SDBS), tensioactif anionique utilisé dans la suite de ce manuscrit.

Le caractère hydrophobe de ces molécules est notamment lié au nombre d'atomes de carbone et de ramifications. La nature de la partie hydrophile va, quant à elle, dépendre du ou des groupements polaires qu'elle possède. Les tensioactifs sont classés en deux catégories, les tensioactifs ioniques et non ioniques, selon la nature de cette partie hydrophile. Ces deux classes de tensioactifs peuvent être divisées en quatre familles distinctes. Ainsi on parlera de tensioactifs :

- cationiques lorsque la partie hydrophile est chargée positivement ;
- anioniques lorsque la partie hydrophile est chargée négativement ;
- amphotères lorsque la molécule possède deux groupements ioniques (cationique et anionique) se neutralisant au pH isoélectrique ;
- non ioniques lorsque la molécule ne comporte aucune charge nette. Le caractère hydrophile est alors apporté par des groupements fonctionnels non chargés tels que les hydroxyles, les éthers ou les esters. La contribution hydrophile de ces fonctions étant relativement faible, ces composés tensioactifs sont souvent constitués de plusieurs groupements tels que, par exemple, les polyols (dérivés de sucres).

La conception d'un film de tensioactifs est simple mais les phénomènes physiques et les arrangements moléculaires mis en jeu relèvent d'interactions chimiques et physiques relativement complexes. Dans sa version la plus simple, un film de tensioactifs est représenté schématiquement par un mince film d'eau stabilisé aux interfaces avec l'air par deux parois de molécules tensioactives (figure 1.2.a). La couleur de ce mince film d'eau évolue dans le temps lors du drainage de l'eau contenue dans son cœur aqueux. Newton a établi une échelle des teintes, appelée « échelle de Newton » permettant de faire correspondre l'épaisseur des films à la couleur observée (figure 1.2.b).¹

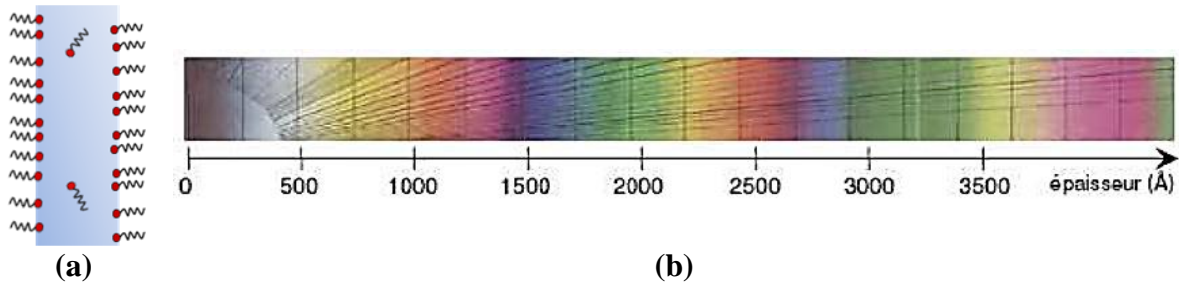


Figure 1.2 - Amincissement d'un film de tensioactifs et couleurs observées. (a) Représentation schématique d'un film de tensioactifs comprenant un cœur aqueux stabilisé aux interfaces avec l'air par deux parois de tensioactifs. (b) Echelle des teintes de Newton reliant l'évolution des couleurs observées à l'évolution de l'épaisseur du film.

La couleur du film de tensioactifs observée correspond à la longueur d'onde la plus intensément réfléchie. En faisant les hypothèses d'un éclairage en lumière blanche et en incidence normale d'un film homogène d'indice de réfraction n et d'épaisseur constante e , il a été établi que l'intensité réfléchie est directement liée à la longueur d'onde λ (en prenant en compte les réflexions multiples) suivant la formule :²

$$I = I_0 \frac{4r^2 \sin^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2\left(\frac{2\pi ne}{\lambda}\right)}$$

Avec I_0 l'intensité incidente et r le coefficient de Fresnel ($r = \frac{1-n}{1+n}$).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.2.b, un film de tensioactifs est amené à réfléchir de nombreuses couleurs. Dans le cas d'un drainage ultime de l'eau, le film atteint le stade de « film noir » (pour une épaisseur inférieure à 20 nm) ; il est alors invisible à l'œil nu (figure 1.3) (les faisceaux réfléchis sur les surfaces du film interférant de façon destructive). Lorsque l'épaisseur du film est de quelques dizaines de nanomètres, les molécules tensioactives situées aux interfaces interagissent et, dans de nombreux cas, la stabilité des films peut être assez bien décrite par la théorie DLVO développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek.^{3, 4} Cette théorie prend en compte les forces

d'interaction à l'intérieur du film et développe la notion de pression de disjonction correspondant à un excédent de pression dans la zone interfaciale. En effet, lorsque les films sont très minces, les champs de forces (van der Waals, électrostatique, stérique, etc.) liés à chaque paroi de tensioactifs se recouvrent et donnent naissance à cette pression supplémentaire. On distingue deux types de films noirs :

- les films noirs communs, présentant un mince cœur liquide (plusieurs dizaines d'angströms) et dont l'équilibre résulte principalement de l'équilibre des pressions liées aux forces électrostatiques et de van der Waals. Ils sont convenablement décrits par le modèle DVLO ;

- les films noirs de Newton, caractérisés par l'absence de cœur liquide et qui, par conséquent, sont plus minces que les films noirs communs. Au sein de ces films, seules quelques molécules d'eau d'hydratation des têtes polaires subsistent et des forces de répulsion à très courte portée interviennent.

Dans la suite de ce manuscrit nous utilisons le terme de films noirs pour désigner indifféremment les films noirs communs et les films noirs de Newton.

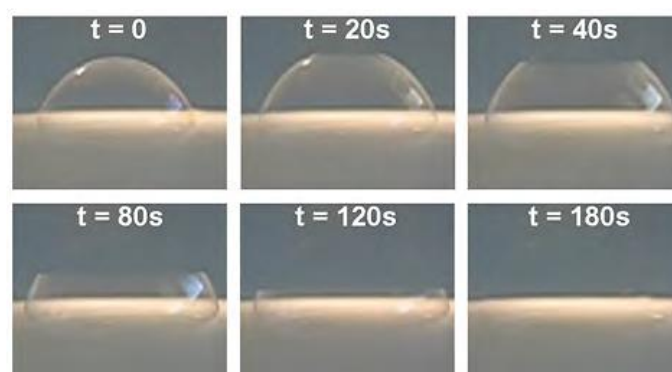


Figure 1.3 - Formation d'un film noir lors du drainage d'un film de tensioactifs hémisphérique. Les temps indiqués sur les photographies sont indicatifs et dépendent des tensioactifs utilisés ainsi que de la taille des films formés.⁵

Le changement de structure lors de la transition du film noir commun au film noir de Newton a fait l'objet de nombreuses études et a notamment été étudié par différentes techniques interférométriques et par réflectivité des rayons X.⁶⁻⁹

1.2. Insertion de nano-objets dans les films noirs de tensioactifs

Les propriétés des films noirs ont également été analysées dans le cadre de l'insertion de monocouches denses de différents nano-objets. La structuration et l'organisation obtenues

au sein de ces films minces sont alors dépendant, entre autres, des forces interparticulaires.¹⁰ L'organisation des monocouches est le résultat de différentes interactions et il est en particulier nécessaire de considérer les facteurs géométriques, les interactions dipôle-dipôle, les interactions électrostatiques ou encore le degré d'affinité du tensioactif avec la surface de la particule.¹¹ Plusieurs exemples existent dans la littérature concernant l'obtention de films denses de nano-objets dans les films noirs, qu'il s'agisse d'insertion de protéines¹²⁻¹⁵ ou de couches minces de polymères.¹⁶⁻¹⁸

Prenons l'exemple des études précédentes réalisées au laboratoire concernant l'insertion d'albumine (protéine modèle provenant du sérum bovin) dans les films noirs.¹² Le processus menant à la formation d'une monocouche dense de protéines est tout à fait spécifique puisqu'il résulte de la diffusion des protéines dans le film de tensioactifs due à une différence de potentiels chimiques. Ainsi, tandis que la protéine est initialement en solution et en interaction très faible avec le tensioactif utilisé (monodécyl ether d'hexaéthylène glycol) la création d'un film de tensioactifs vertical par étirement d'un cadre à partir de cette solution va immédiatement entraîner un certain nombre de protéines dans le cœur aqueux du film formé (figure 1.4). 45 heures après la formation du film, l'épaisseur de ce dernier atteint une valeur constante de 40 Å correspondant à la largeur d'une protéine non-dénaturée (41 Å). Par ailleurs, il a également été observé que ce phénomène d'insertion est réversible puisque une diminution de la concentration de protéines en solution entraîne une diminution de l'épaisseur du film.¹⁴

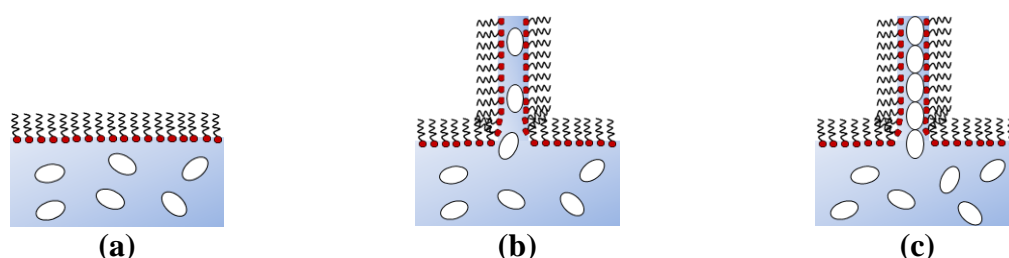


Figure 1.4 - Représentation schématique de la diffusion de protéines dans un film de tensioactifs. (a) Stade initial où molécules tensioactives et protéines sont en solution. (b) Formation d'un film vertical (par étirement d'un cadre) entraînant certaines protéines de la solution. (c) Les protéines vont migrer dans le film et, lorsque l'équilibre est atteint, une couche dense de protéines est insérée entre les deux parois de molécules tensioactives composant le film noir.

L'insertion de protéines et de couches minces de polymères dans les films repose sur les interactions s'établissant entre les objets introduits et les parois des tensioactifs. Pour les protéines deux types de mécanismes peuvent intervenir : la diffusion des protéines de la solution « réservoir » vers le film, encouragée par des interactions faibles de type liaison hydrogène, ou l'utilisation d'interactions fortes sous forme de liaisons chelatantes. Pour les différents couples polymère-tensioactif, il s'agira plutôt d'interactions de type hydrophile-hydrophobe.¹⁶⁻¹⁸

1.3. Procédés de transfert sur surface des films noirs de tensioactifs

L'intérêt pour l'insertion et le confinement de nanoparticules (NPs) dans les films noirs prend une toute autre importance si une étape de transfert sur substrats solides est effectuée. En effet, l'insertion dans les films noirs peut alors être vue comme un vecteur de transfert de nano-objets. Afin de déposer les films de tensioactifs il est possible d'avoir recours à la chimisorption (interactions fortes entre molécules et surface) et à la physisorption (interactions faibles telles que les forces de van der Waals).

Ainsi, les mécanismes d'adsorption de tensioactifs aux interfaces font appel à différentes forces et interactions :¹⁹

- les interactions chimiques (chimisorption) si des liaisons covalentes peuvent s'établir entre les tensioactifs et la surface solide ;
- les forces électrostatiques lorsque les tensioactifs et la surface présentent des charges ;
- les forces dues aux liaisons hydrogène pouvant s'établir entre certains tensioactifs (groupements hydroxyle, amine, acide) et la surface solide ;
- les interactions hydrophobes, soit entre tensioactifs adsorbés, soit entre les chaînes hydrophobes du tensioactif et les sites hydrophobes pouvant être situés sur la surface solide.

Le transfert de films noirs fait notamment appel aux interactions de type hydrophobe/hydrophobe entre la bicouche de tensioactifs et la surface d'accueil.

1.3.1. Méthode de transfert des films noirs développée au laboratoire

Un film de tensioactifs dépourvu de cœur aqueux est très fragile et il est donc nécessaire de trouver une méthode de transfert adaptée. Une méthode originale a été développée au laboratoire au cours de ces dernières années afin de transférer ces bicouches organisées de tensioactifs.^{5, 20, 21} Elle repose notamment sur l'utilisation d'une bulle hémisphérique, formée dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau, dont l'épaisseur va s'amincir au fur et à mesure que l'eau contenue dans le cœur aqueux du film va drainer. Lorsque le film de tensioactifs atteint le stade de film noir le transfert est alors effectué sur un substrat de silicium préalablement traité (surface hydrophobe).

Différentes cellules ont été conçues avant de mettre au point une version simple et garantissant une bonne reproductibilité. Cette version consiste en une cellule composée

d'un récipient cylindrique en verre sur lequel un couvercle en téflon vient se déposer afin d'assurer l'étanchéité. Ce couvercle est muni d'un support mobile sur lequel est monté un substrat.

Schématiquement représentée en figure 1.5, la procédure de transfert de la bicouche de tensioactifs est la suivante :

- dans un premier temps un film hémisphérique (environ 1 cm de diamètre) est formé dans une enceinte close à l'aide d'une pipette pasteur ou d'une seringue. Cette demi-bulle repose sur un papier filtre préalablement imbibé de la solution considérée ;
- juste après formation, l'eau contenue dans le film de tensioactifs commence à drainer, le film s'amincit et change de couleur jusqu'à atteindre le stade de film noir ;
- le substrat est alors approché du sommet de la demi-bulle, l'adhésion du film s'accompagne de son étalement et de l'adoption d'une géométrie quasi-cylindrique qui éclate presque instantanément ;
- la bicouche de tensioactifs alors déposée sur la surface du substrat peut être caractérisée par Microscopie à Force Atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

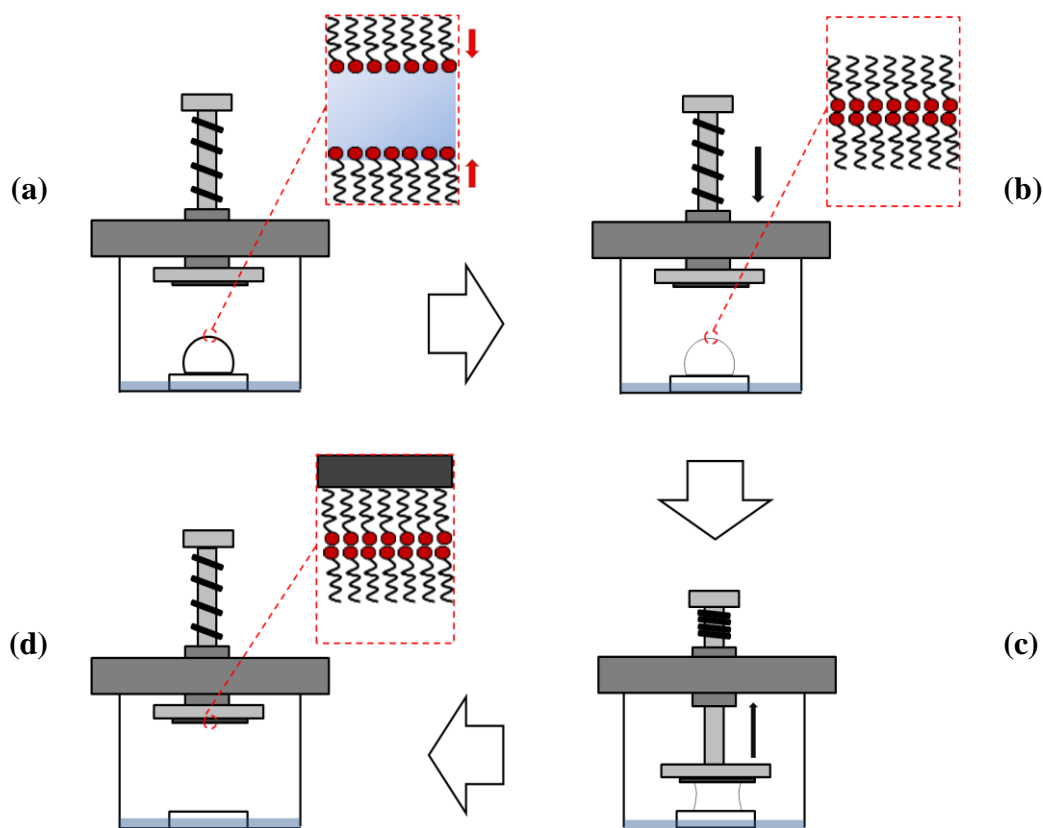


Figure 1.5 - Schéma des différentes étapes menant au transfert d'un film noir sur un substrat hydrophobe. (a) Formation de la bulle et début du drainage. (b) Le film atteint le stade de film noir. (c) Transfert du film sur substrat. (d) Récupération de la bicouche de tensioactifs transférée sur la surface hydrophobe.

1.3.2. Transfert de films noirs sur surface hydrophobe

L'obtention de surfaces de silicium propres, planes à l'échelle atomique et hydrophobes, est indispensable aux transferts de films noirs. Il est donc nécessaire de laver la surface accueillant le film et d'éliminer la couche d'oxyde natif lui conférant un caractère hydrophile. Pour ce faire le procédé de gravure utilisé dans le cadre de cette thèse est à base de fluorure d'ammonium (voir partie expérimentale - annexe).

Des films de tensioactifs de différentes natures ont été transférés sur surfaces de silicium hydrogéné lors de précédents travaux. La figure 1.6 présente quelques un des résultats obtenus dans le cadre du transfert de Sodium DodecylBenzene Sulfonate (SDBS), tensioactif commercial qui nous servira par la suite.²²

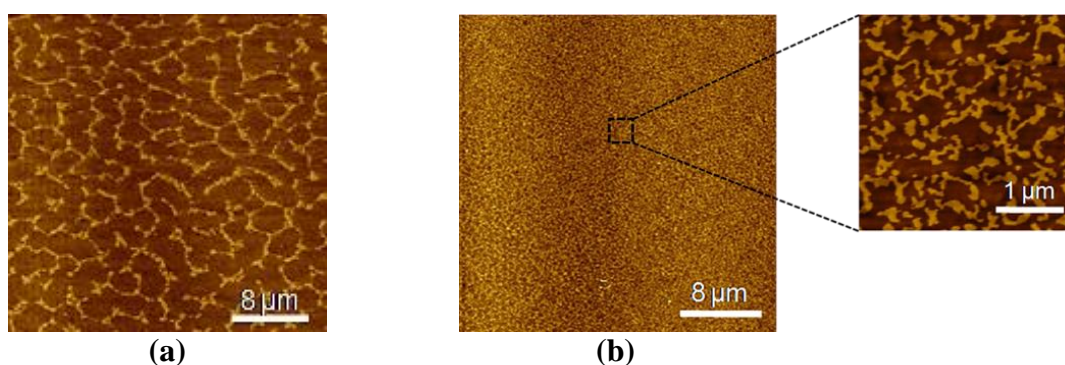


Figure 1.6 - Images AFM (en topographie) de films de SDBS transférés sur substrat de silicium hydrogéné. Les concentrations utilisées sont de (a) 2 CMC et (b) 10 CMC.

Comme on peut le constater l'ajustement de la concentration en molécules tensioactives a une grande influence sur la morphologie des films de tensioactifs transférés. Ainsi, à une concentration de 2 CMC (Concentration Micellaire Critique) la surface transférée est loin d'être totalement couverte par le film de tensioactifs (figure 1.6.a). L'augmentation de la concentration en molécules tensioactives entraîne naturellement le transfert d'un film plus dense mais dont la structure reste sensiblement la même à petite échelle (figure 1.6.b).

2. Films de nanoparticules sur surface par transfert de films de tensioactifs

Les films noirs présentent deux propriétés particulièrement intéressantes puisque, d'une part, ils peuvent se révéler être un bon outil pour l'insertion de nano-objets et, d'autre part, il est possible de transférer ces films sur surface hydrophobe. Des travaux précédents cette thèse ont porté sur l'exploitation simultanée de ces deux propriétés afin d'assembler des films de nano-objets sur surface à partir de films noirs. Cependant, cette approche a vite présenté ses limites pour le contrôle de la morphologie des films de nano-objets déposés (densité non ajustable). Afin d'étendre le champ des possibilités du transfert de nano-objets par films de tensioactifs, une première étude a porté sur le transfert de films plus épais que les films noirs. Précisons dès à présent que le terme « épais » désigne des films dont l'épaisseur varie de 50 à 700 nm.

2.1. Limitations du transfert par films noirs

La première limitation concerne la finalité même de notre approche qui est de déposer sur substrat des nano-objets organisés. Le transfert de films de tensioactifs ne contenant plus d'eau impose nécessairement l'utilisation d'une surface hydrophobe et plane à l'échelle atomique, ce qui limite d'ores et déjà l'approche. De plus, étant en présence d'un film de tensioactifs extrêmement mince, ce dernier est par nature très fragile et son transfert est sensible à toute perturbation extérieure. Cette fragilité ne permet d'ailleurs pas d'envisager l'utilisation de ces films pour le transfert sur de grandes surfaces.

De plus, si d'éventuelles applications des films transférés sont envisagées, il est nécessaire de précisément contrôler la morphologie des films de NPs. Le dépôt à un stade de drainage avancé ne laisse guère de possibilité d'ajustements comme en témoignent les îlots de NPs d'or déposés par transfert de films noirs lors d'une thèse précédente (figure 1.7.a).⁵ Cependant, dans cette même thèse, une piste de développement intéressante pouvait être entrevue puisque, comme le montre la figure 1.7, le transfert de films à des stades de drainage moins avancés entraîne la formation de films de nano-objets aux morphologies très différentes.

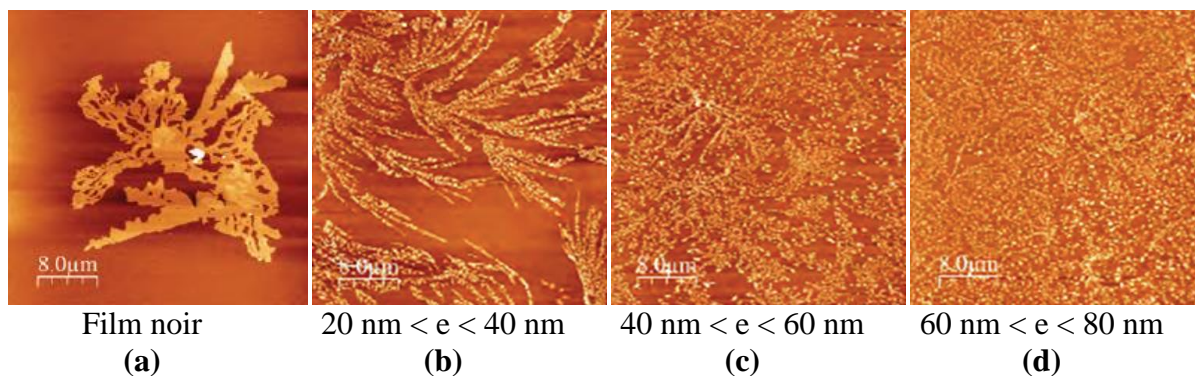


Figure 1.7 - Images AFM (topographie) issues de travaux antérieurs du groupe montrant différentes organisations de films de NPs d'or transférés sur surface hydrophobe en fonction de l'épaisseur du film de tensioactifs déposé.^{5, 23}

Tandis que des structures fractales sont observées lors du transfert du film de tensioactifs dont l'épaisseur est inférieure à 40 nm, l'évolution morphologique des films de NPs pour des transferts réalisés avec des films de tensioactifs légèrement plus épais est tout à fait significative.^{5, 23} L'influence de l'épaisseur du cœur aqueux sur la morphologie finale du film de nano-objets joue donc un rôle important.

2.2. Transfert de films épais sur surface

2.2.1. Généralités sur l'assemblage de particules sur surfaces solides

L'assemblage résultant du transfert d'un film de tensioactifs présentant un cœur aqueux nécessite la prise en compte d'autres critères que ceux liés au transfert d'une bicouche de tensioactifs. En effet, l'évaporation d'un film aqueux contenant des NPs fait inévitablement écho à l'assemblage par forces capillaires. On s'intéresse dans cette partie à déterminer les effets des forces capillaires sur l'assemblage de nano-objets en fonction des paramètres expérimentaux. Après avoir présenté plusieurs méthodes d'assemblage nous mettons l'accent sur trois paramètres dont l'ajustement s'avère essentiel dans l'optique d'un contrôle morphologique des films de nano-objets : *i*) l'influence de la mouillabilité du substrat (*i.e.* de l'énergie de surface du solide) sur la distribution en nano-objets ; *ii*) l'influence de la concentration initiale en soluté et *iii*) l'influence de la tension de surface du film aqueux déposé.

Les principales méthodes d'assemblage

Les premiers travaux significatifs sur les possibilités d'organisation de NPs par forces capillaires ont été réalisés par l'équipe de K. Nagayama au début des années 90. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été réalisées, qu'il s'agisse de l'organisation en réseaux 2D ou 3D de nano-objets par évaporation d'une goutte de solvant (*drop casting* - figure 1.8.a) ou par retrait progressif d'une surface d'accueil immergée dans une solution colloïdale (*dip coating*- figure 1.8).²⁴⁻²⁶

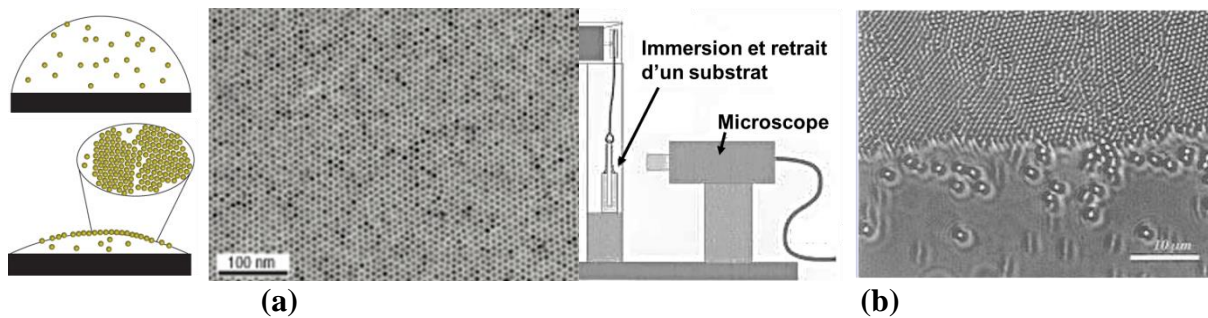


Figure 1.8 - Assemblages par (a) *drop casting* de NPs d'or²⁷ et (b) *dip coating* de particules de Latex.²⁶

Proche de la méthode de *drop casting* nous pouvons également citer les assemblages réalisés par capillarité lors du déplacement d'une goutte piégée entre deux surfaces (l'une d'elle étant mobile) (figure 1.9).²⁸

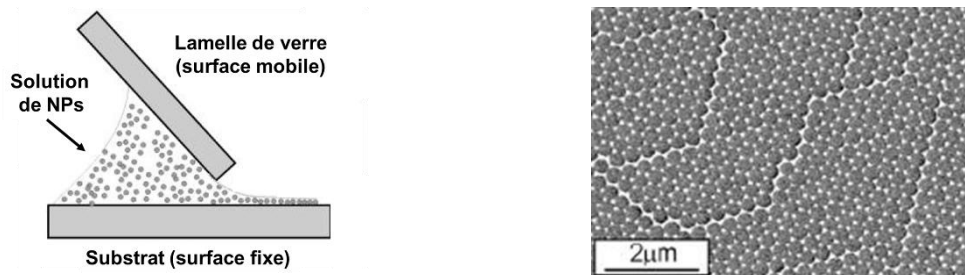


Figure 1.9 - Assemblage de nano-sphères d'argent par déplacement horizontal d'une goutte piégée entre deux surfaces.²⁸

L'assemblage par *spin coating* occupe une place de choix parmi les méthodes les plus utilisées. Cette technique repose sur l'utilisation d'un plateau tournant dont la vitesse de rotation induit l'évaporation du solvant et l'assemblage de nano-objets. Cette méthode, plus efficace pour le contrôle de la morphologie des films sur de grandes distances que les méthodes de *drop casting* ou de *dip coating* nécessite cependant un ajustement précis de différents paramètres tels que les concentrations en nano-objets, en tensioactifs ou encore la vitesse de rotation (figure 1.10.a).²⁹ Le dépôt par *spin coating* implique cependant une

perte de solution en dehors de la zone désirée ce qui est hautement préjudiciable pour des matériaux à forte valeur ajoutée.

Parmi les méthodes phares concernant l'assemblage de particules, la méthode de Langmuir Blodgett est l'une des plus efficaces. Utilisant l'assemblage sur une surface en retrait de particules initialement en flottaison à l'interface air/liquide, cette technique s'est révélée particulièrement efficace pour contrôler l'homogénéité et, de façon générale, la qualité des assemblages réalisés (figure 1.10.b).^{30, 31}

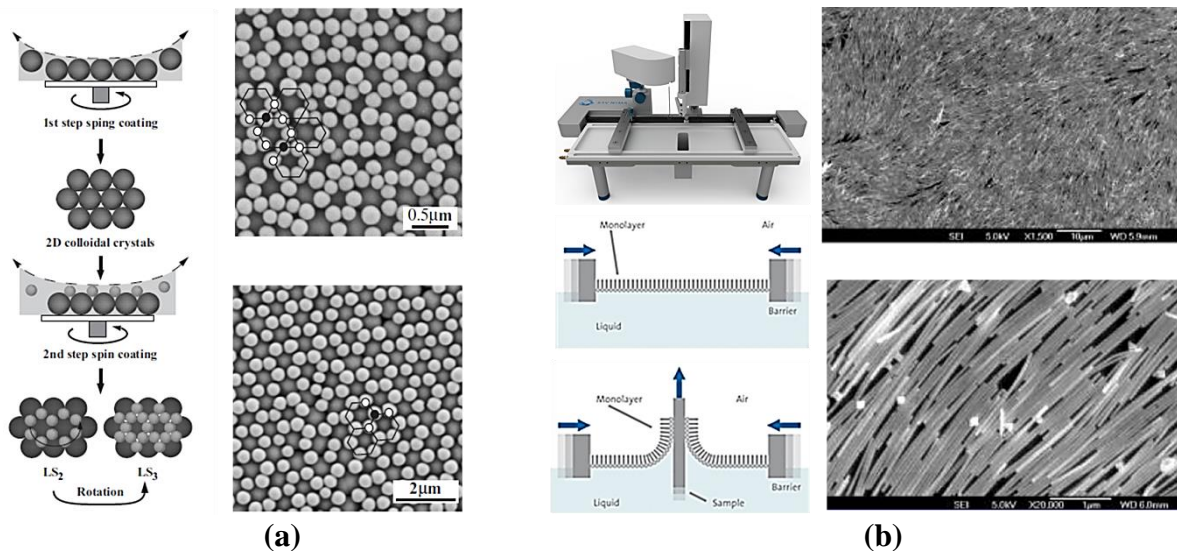


Figure 1.10 - Assemblages de nano-objets par (a) spin coating successif de particules de silice de 891 et 222 nm²⁹ et par (b) la méthode de Langmuir Blodgett où le transfert de nanofils d'argent est effectué post-compression.^{31, 32}

Influence de la mouillabilité du substrat

Nous présentons l'influence de la mouillabilité de la surface d'accueil (déterminée par l'angle formé par une goutte d'eau déposée) par le biais des travaux de Andreeva *et al.* portant sur des études théoriques et expérimentales de la distribution de particules de polystyrène sur surfaces hydrophile ($\theta = 27^\circ$) et hydrophobe ($\theta = 77^\circ$).³³ Le dépôt sur substrat hydrophile s'accompagne de la formation d'un anneau dense de particules (dont le diamètre correspond à celui de la goutte initialement formée) et d'une répartition homogène sur l'ensemble de la surface déposée. La distribution sur substrat hydrophobe est radicalement différente puisque le bord de la goutte initialement déposée n'est plus visible et que les particules sont déposées de façon inhomogènes. Comme le montre la figure 1.11 les résultats expérimentaux sont en relativement bon accord avec le modèle théorique établi.

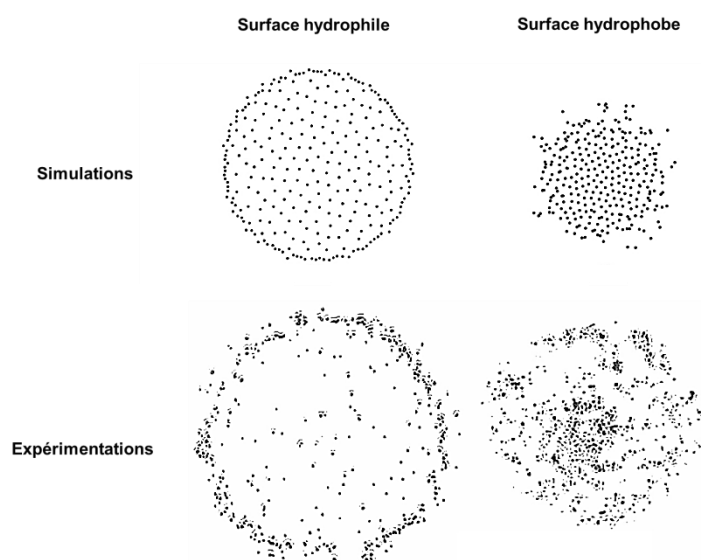


Figure 1.11 - Simulation numérique et expérimentations témoignant de l'influence de la mouillabilité du substrat sur l'assemblage de particules de polystyrène.³³

Influence de la concentration initiale en particules

Cette influence peut sembler relativement intuitive puisque, naturellement, plus la concentration initiale en particules sera élevée plus il y aura de particules déposées. Le véritable enjeu ici concerne davantage l'analyse de l'influence de la concentration sur la morphologie adoptée par le film de particules. Ce point a été abordé par Jungho Park *et al.* dans le cadre d'une étude sur l'assemblage de micro-sphères de silice, montrant qu'une couverture totale de la zone déposée était atteignable en travaillant avec une concentration bien déterminée (figure 1.12).³⁴

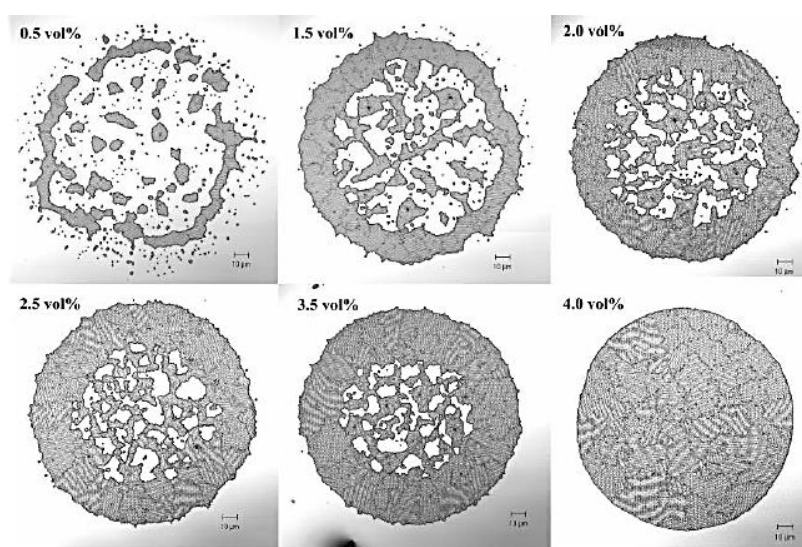


Figure 1.12 - Images obtenues par microscopie confocale de différents dépôts réalisés par jet d'encre pour différentes concentrations en NPs de silice (700 nm).³⁴

Influence de la tension superficielle du film aqueux

Pour une même concentration en particules Jungho Park *et al.*³⁴ se sont également intéressés à l'effet de la tension de surface sur la distribution finale des NPs. Pour ce faire différentes suspensions ont été préparées : l'une est uniquement à base d'eau pure tandis que les 2 autres sont composées de 75 % d'eau et de 25 % d'un autre produit (diéthylène glycol ou formamide). Les angles de contacts obtenus par dépôt d'une goutte de chaque solution sur la surface de silicium considérée sont respectivement de 75 ° (eau pure), 65° (eau/diéthylène glycol) et 69° (eau/formamide).

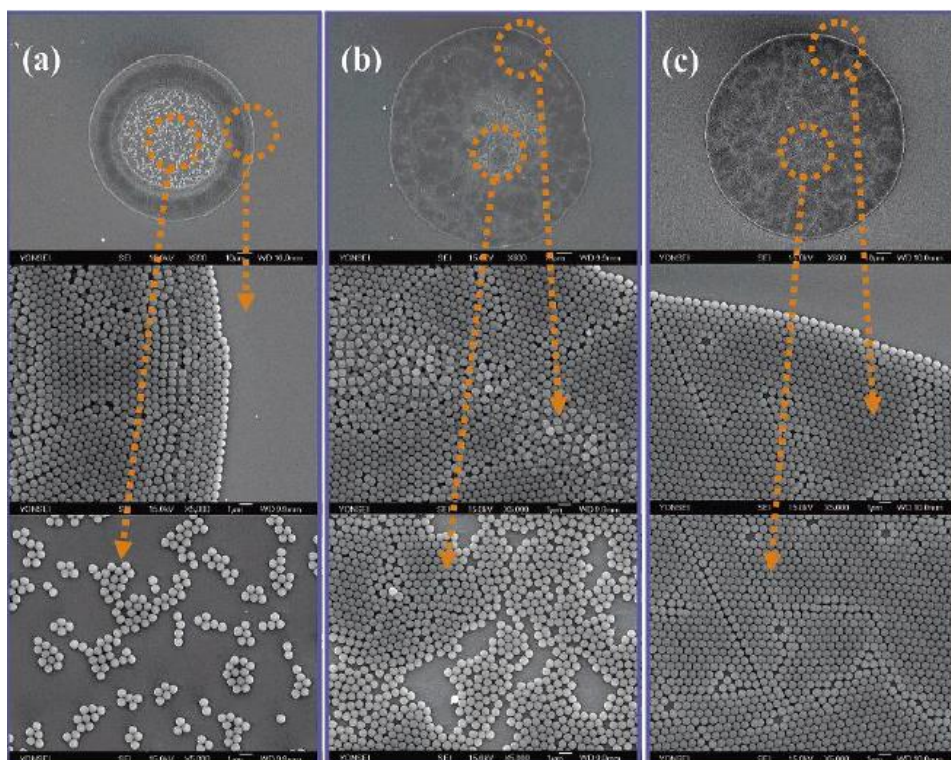


Figure 1.13 - Images MEB de dépôts réalisés par jet d'encre de particules de silice (700 nm) initialement en suspension dans différents mélanges, (a) eau pure, (b) eau 75 % en volume/diéthylène glycol 25 % et (c) eau 75 % en volume/formamide 25 %.³⁴

La distribution des particules est différente en fonction de la tension superficielle de la goutte déposée. Le dépôt associé au plus grand angle de contact présente une périphérie de goutte multicouche et une zone centrale peu dense (figure 1.13.a) tandis que celui issu du plus petit angle de contact (figure 1.13.b) présente une zone centrale bien plus dense. Le meilleur résultat en termes de monocouche est obtenu pour un angle de contact intermédiaire où périphérie et centre de goutte ne présentent pas de zones multicouche (figure 1.13.c).

2.2.2. Premier résultat obtenu par transfert de films épais

A l'échelle du laboratoire, l'utilisation d'autres films que les films noirs n'a été abordée qu'en 2010. L'étude réalisée (en cours lors du commencement de cette thèse) portait sur l'assemblage de nanofils d'oxyde mixte (CeVO_4) sur des surfaces de silicium de mouillabilités différentes.

Cette étude a permis de montrer la faisabilité du transfert de nanofils hydrophiles sur une surface hydrophile (angle de contact θ de 35°) et l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la morphologie des films réalisés. Comme le montre le tableau 1.1, pour une même surface d'accueil, l'épaisseur du film transféré va jouer un rôle déterminant sur la morphologie du film de nano-objets.

Epaisseur du film de tensioactifs (nm)	200	80	40
Couleur observée	Vert	Jaune	Gris
Zone monocouche (%)	40	60	89
Zone bicouche(%)	47	34	11
Zone tricouche(%)	13	6	0

Tableau 1.1 - Tableau récapitulatif des différentes distributions des films de nanofils CeVO_4 formés selon l'épaisseur du film de tensioactifs déposé.³⁵

Le drainage du film de tensioactifs a donc une influence cruciale sur la morphologie des films de nanofils déposés. Même si les zones couvertes par un arrangement monocouche prédominent dans le cas du dépôt d'un film de tensioactifs de 80 nm, les arrangements bicouches et, dans une moindre mesure, tricouches sont encore présents. Lors du transfert d'un film de 40 nm d'épaisseur, le film de nanofils n'est plus totalement couvrant.

L'influence de la mouillabilité de la surface d'accueil a également été observée puisque le transfert sur substrat hydrophobe (angle de contact θ de 90°) entraîne la formation d'un film inhomogène (figure 1.14).

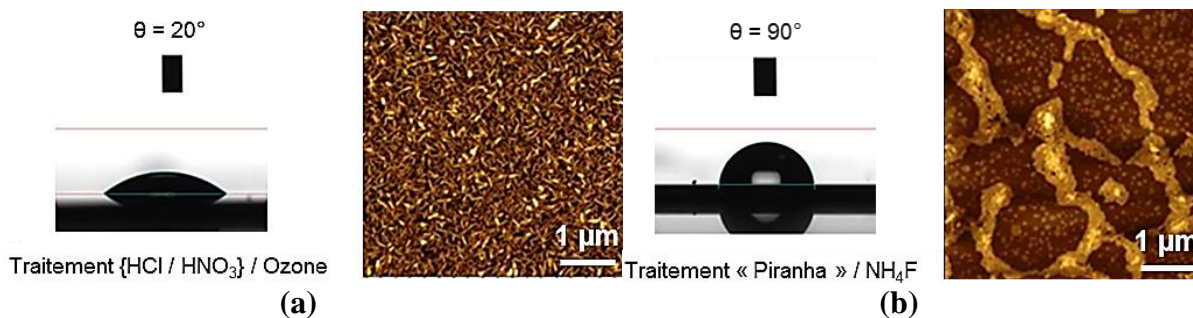


Figure 1.14 - Angle de goutte et images AFM (topographie) des films de nanofils d'oxyde mixte réalisés (a) sur surface de silicium hydrophile ($\theta = 20^\circ$) et (b) sur surface de silicium hydrophobe ($\theta = 90^\circ$). Epaisseur de film transféré de 200 nm.³⁵

Cette étude permet donc de mettre l'accent sur les nombreux problèmes attenants à notre approche par transfert de films de tensioactifs ayant un cœur aqueux. S'il est effectivement possible d'envisager le transfert de nano-objets sur une surface hydrophile, **il est nécessaire de repenser l'approche afin de la rendre pleinement générique pour le dépôt contrôlé de différents nano-objets sur tous types de surfaces.**

2.3. Bilan

De nombreux paramètres influent sur la morphologie des films de nano-objets déposés. Parmi ces paramètres les concentrations en tensioactifs et en nano-objets sont deux éléments clés. Dans la suite de ce manuscrit, nous ne nous attarderons pas sur le travail conséquent que nous avons effectué en amont concernant l'optimisation des formulations des solutions. Soulignons uniquement que l'ajustement des concentrations en tensioactifs est indispensable pour assurer : *i*) la stabilité des nano-objets hydrophobes en solution, *ii*) la stabilité du film de tensioactifs lors de sa formation et pendant le drainage et *iii*) l'adhésion du film sur tous types de substrats au moment du transfert.

Les avantages liés au transfert de films plus épais que les films noirs sont multiples et peuvent être présentés sous deux aspects bien distincts. Le premier concerne l'évolution de notre méthode par rapport au transfert de films noirs. Le deuxième aspect concerne les avantages de cette approche par rapport aux autres méthodes de dépôt de solutions colloïdales.

Par rapport aux films de nano-objets obtenus par transfert de films noirs le transfert de films plus épais ouvre les portes de l'obtention d'assemblages aux propriétés morphologiques ajustées tout en ne nécessitant pas davantage de solution que son prédécesseur (même volume de suspension colloïdale pour réaliser un film de tensioactifs de même dimension). De plus, soulignons dès à présent que l'utilisation de films plus épais et donc plus stables nous a également permis, dans le cadre de cette thèse, d'envisager des changements de géométrie et des transferts sur des surfaces bien plus grandes que dans le cas des films noirs. Le transfert à l'échelle de wafers de 2 pouces sera illustré dans le chapitre 2 lors de l'assemblage du graphène oxydé ainsi que dans la partie « conclusion et perspectives » pour la réalisation de transistors à base de nanotubes fonctionnalisés. Le tableau 1.2 propose un récapitulatif des avantages avérés et à explorer de la nouvelle approche en comparaison du transfert de films noirs.

L'apport de notre technique vis-à-vis des autres méthodes traditionnellement présentées dans la littérature est plus délicat à établir à ce stade de l'étude. On peut cependant mettre

en avant que notre approche est adaptée à des matériaux à haute valeur ajoutée contrairement à la méthode de *spin coating* et que l'équipement nécessaire au transfert de films de tensioactifs est bien plus simple que celui relatif à la méthode de Langmuir Blodgett. Cependant, chaque méthode possède un certain nombre d'avantages et d'inconvénients ne pouvant être objectivement jugés qu'en fonction des exigences de l'utilisateur et des NPs considérées.

Nous nous limitons donc ici à faire un bilan de l'évolution de l'approche basée sur le transfert de films de tensioactifs en comparant le Transfert de Films Noirs (TFN) au Transfert de Films Epais (TFE) selon différents critères. Une comparaison avec les autres méthodes sera présentée plus loin dans le cas d'assemblage de nanotubes de carbone et de graphène oxydé (chapitre 2).

	TFN	TFE
Equipement nécessaire	●	●
Transfert sur différents types de substrats	○	⊙
Transfert sur de grandes surfaces	○	⊙
Dépôt de NPs à haute valeur ajoutée	○	●
Dépôt homogène	●	●
Dépôt monocouche	●	●
Densité aisément ajustable	○	●
Epaisseur aisément ajustable	○	⊙

● : Accessible / Simple

⊙ : A explorer

○ : Non adapté

Tableau 1.2 - Potentiel de la méthode de Transfert de Films Epais (TFE) et de la méthode de Transfert des Films Noirs (TFN) évalué selon différents critères. « Dépôt de NPs à haute valeur ajoutée » se rapporte au rendement entre la quantité de NPs engagées et déposées.

Un contraste assez flagrant apparaît donc entre la limitation de l'assemblage de NPs par TFN et TFE, cette dernière approche étant bien plus prometteuse. Cependant, à ce stade de l'étude cette nouvelle voie de transfert doit confirmer ses promesses dans le cadre de l'assemblage d'autres nano-objets que des nanofils. Dans la suite de ce chapitre nous démontrons comment nous avons rendu cette méthode pleinement générique pour transférer des films de nanotubes de carbone (NTCs) hydrophobes sur différentes surfaces.

3. Propriétés et intérêt des films de nanotubes de carbone monoparois : Etat de l'art

3.1. Introduction aux nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone monoparois représentent une classe de matériaux bien connus et faisant l'objet d'une littérature extrêmement abondante. Nous faisons donc le choix de restreindre cette introduction aux quelques éléments nécessaires à la suite de ce manuscrit. Le lecteur peut notamment trouver des informations précises dans les livres ou articles de revues suivants : [36, 37].

L'intérêt pour ces nano-objets n'a cessé de croître depuis leur découverte au début des années 90³⁸ car ils combinent des propriétés électroniques,³⁹ thermiques⁴⁰ et mécaniques⁴¹ exceptionnelles. La structure d'un nanotube peut être vue comme l'enroulement d'un feuillet monocouche d'atomes de carbone hybridés sp^2 (feuillet de graphène). Cet enroulement peut se faire de diverses façons ce qui donne lieu à des nanotubes de différentes symétries appelées *chiralités*. Trois exemples de telles chiralités sont illustrés sur la figure 1.15 mais un échantillon de nanotubes peut contenir plusieurs dizaines de chiralités différentes synthétisées conjointement. Si une partie des propriétés des nanotubes de carbone ne dépend pas ou très peu de la chiralité (comme par exemple les propriétés mécaniques), d'autres en revanche en sont extrêmement dépendantes. C'est notamment le cas des propriétés électroniques puisque dans un même échantillon de nanotubes, certains ont un caractère métallique alors que d'autres sont semiconducteurs. Si toutes les chiralités sont représentées de façon statistique, la proportion relative des deux types est de 1/3 métalliques et 2/3 semiconducteurs.

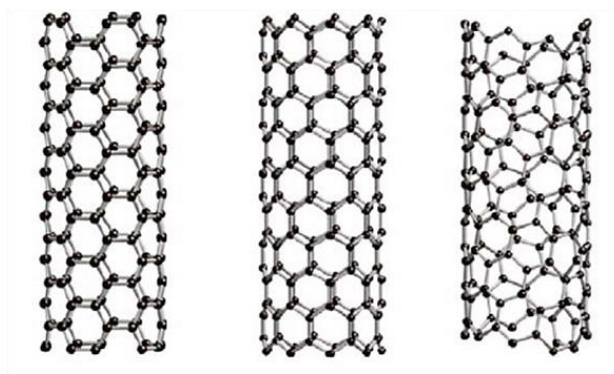


Figure 1.15 - Représentation de nanotubes de carbone de différentes symétries (armchair, zigzag et chiral de gauche à droite).

Plusieurs voies de synthèse de NTCs ont été mises au point, toutes conduisant à la production simultanée d'un mélange de chiralités. L'obtention de NTCs triés par chiralité

se fait post-synthèse et implique des procédures de tris entraînant une augmentation très importante du prix d'achat avec le degré de sélectivité.

	Voies de synthèse		
Procédé	Décharge électrique	Ablation laser	CVD
Energie nécessaire	Importante	Importante	Modérée
Vitesse de production	Faible	Faible	Importante
Rendement	Modéré (70 %)	Important (80-85 %)	Important (95-99 %)

Tableau 1.3 - Plusieurs voies de synthèse des NTCs.⁴²

A l'heure actuelle, la synthèse en grande quantité et à bas coût de NTCs non-triés (et possédant une faible dispersion en diamètre) n'est plus un problème. Cependant, malgré des avancées notables,⁴³ il est encore difficile d'imaginer la conception de futurs dispositifs par l'exploitation des propriétés de nanotubes *individuels*.

3.2. Enjeux liés à la réalisation des films de nanotubes de carbone

C'est par l'utilisation non plus d'un tube individuel mais d'un *réseau de nanotubes* que l'intégration de ce nano-objet est envisagée. En particulier pour les applications dans le domaine de l'électronique, l'utilisation conjointe d'un grand nombre de NTCs, permet de minimiser les variations de performance entre les différents dispositifs réalisés ou, tout simplement, de travailler avec de plus grandes surfaces et de plus grands courants. L'enjeu principal consiste alors à maîtriser les caractéristiques de ce réseau de nanotubes en fonction des applications visées (films sous-monocouche, multicouches d'épaisseur contrôlée, films de NTCs alignés).⁴⁴⁻⁴⁶ A ce cahier des charges on peut ajouter des exigences liées à l'utilisation d'une approche tous-substrats permettant la formation de films à grande échelle (on parle alors de macroélectronique⁴⁷), cette approche devant idéalement être peu onéreuse et simple dans sa mise en œuvre. La formation des films à partir de suspensions de NTCs est une voie particulièrement attractive pour le dépôt sur de grandes surfaces à bas coût.

La mise en suspension des NTCs dans un solvant n'est pas aisée compte-tenu des interactions de van der Waals importantes s'établissant entre ces nano-objets.⁴⁸ Le domaine de la dispersion des NTCs a été le sujet de très nombreuses études ces dernières années.

Nous proposons ici une présentation rapide des trois principales voies de solubilisation ayant émergées.

La première voie concerne la mise en suspension de NTCs dans des solvants organiques⁴⁹ ou des superacides.⁵⁰ Le principal inconvénient lié à l'utilisation de solvants organiques provient des faibles concentrations en nanotubes qu'il est possible d'atteindre (< 0.1 mg/mL). Le groupe du professeur Coleman a apporté une solution à ce problème par l'utilisation de cyclohexylpyrrolidone, dépassant ainsi le seuil de concentration de 2 mg/mL.⁵¹ Cependant, si ce solvant est un excellent milieu pour la dispersion des nanotubes, son point d'ébullition relativement élevé représente un frein significatif à son utilisation. La possibilité d'obtenir des suspensions très concentrées en NTCs dans des superacides est également évoquée depuis quelques années mais il reste difficile d'envisager leur utilisation à très grande échelle.⁵⁰

La fonctionnalisation covalente des nanotubes a été envisagée pour obtenir des suspensions stables et concentrées.⁵² Cette modification de la surface, bien qu'attractive pour l'ajustement de l'affinité des tubes pour le solvant, introduit des défauts dans la structure initialement sp^2 et conduit donc une dégradation très significative de la conductivité.

La dernière possibilité consiste en une fonctionnalisation non covalente où les NTCs sont dispersés en milieu aqueux en utilisant des polymères,⁵³ de l'ADN,⁵⁴ ou des tensioactifs.^{55, 56} L'inconvénient principal de cette approche repose sur une détérioration des propriétés de conductivité des films de nanotubes due au dépôt simultané de tensioactifs. Dans ce cas, il est donc indispensable d'ajouter à l'étape de transfert une étape supplémentaire d'élimination des molécules tensioactives.

3.3. Etat de l'art de la réalisation de films de nanotubes

Former des films de NTCs peut se faire par différentes voies. La première consiste à faire directement croître des films verticaux⁵⁷ ou horizontaux⁵⁸ par CVD. Il a également été montré que des films de NTCs horizontaux peuvent être réalisés à partir de tapis de nanotubes verticaux.⁵⁹ Dans le cadre de cette thèse nous nous intéresserons plus particulièrement aux films obtenus par « voie humide ».

De nombreuses méthodes de dépôt pour la formation de films de nanotubes à partir de suspensions stables ont vu le jour ces dernières années. Le but de cette partie n'est pas de faire une liste exhaustive de ces différentes approches mais de présenter les avantages et les inconvénients des plus représentatives. La première méthode pouvant être citée consiste à filtrer une solution contenant des NTCs. Durant la filtration les films de nanotubes se forment sur une membrane. En fonction des applications visées le film réalisé peut être

directement étudié ou transféré sur un autre substrat.⁶⁰ Cette méthode présente de nombreux avantages puisqu'elle est simple, peu chère et permet d'éliminer d'éventuels agents de solubilisation. Elle permet également de contrôler (dans une certaine mesure) l'épaisseur des films et de travailler avec des solutions diluées. Cependant, la filtration est un procédé relativement lent et la taille des films réalisés est limitée. De plus, il est impossible de réaliser et de transférer des films ultrafins (notamment monocouches) de façon contrôlée.

La liste des procédés simples peut être étendue aux approches de *spray*, de *dip* et de *spin coating*.⁶¹⁻⁶³ La méthode de *spray coating* repose sur la pulvérisation de gouttelettes très fines d'une solution de nanotubes sur une surface. De plus en plus utilisée, cette technique permet d'assurer une bonne uniformité des films réalisés notamment par l'automatisation du procédé. Les méthodes de *dip* et de *spin coating* ont quant à elles été largement développées et optimisées, leur limitation actuelle reposant sur la réalisation de films sur de grandes surfaces.

Comme on peut le voir ci-dessous, ces approches sont d'ores et déjà utilisées pour former des électrodes transparentes à base de NTCs (figure 1.16).

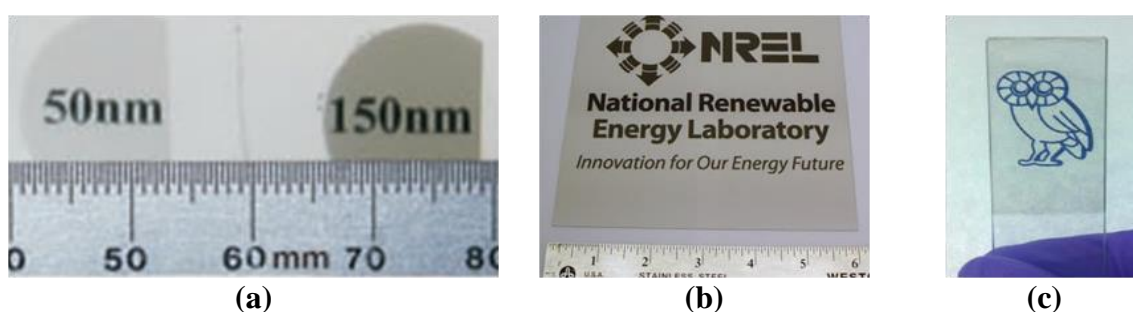


Figure 1.16 - Réalisation d'électrodes à base de NTCs par (a) filtration et report sur substrat,⁶⁰ (b) *spray coating*⁶¹ et (c) *dip coating*.⁶³

Contrairement aux approches dédiées à la réalisation de films sur de très grandes surfaces, certaines applications vont nécessiter la réalisation de films structurés ou micro-structurés. La possibilité d'éliminer certaines zones d'un film continu préalablement réalisé est bien entendu envisageable, mais une approche se voulant plus simple et efficace va consister à directement structurer ces films à l'échelle micrométrique. Pour ce faire, l'une des méthodes faisant l'objet de très nombreux travaux en ce moment est la technique d'impression de nano-objets par jet d'encre.⁶⁴ Permettant la structuration de films extrêmement minces, cette approche doit tout de même faire face à des problèmes d'obstruction des têtes d'impression par les nanotubes ou encore à des problèmes d'adhésion sur le substrat désiré.⁶⁵

L'alignement des NTCs est également particulièrement intéressant pour certaines applications dans le domaine de l'électronique puisqu'un tel arrangement peut améliorer le transport des charges au travers du film. De nombreuses méthodes existent afin d'aligner les NTCs que cela soit par champ électrique (figure 1.17.a),⁶⁶ par champ magnétique⁶⁷ ou encore par l'utilisation de la dynamique générée par le déplacement de la ligne triple solution/solide/air lors du déplacement d'une goutte de solution sur une surface (figures 1.17.b).⁶⁸ La technique de Langmuir Blodgett se révèle également être une méthode efficace permettant de réaliser des films denses de NTCs alignés (figures 1.17.c).^{69, 70} Un bilan complet sur l'alignement horizontal de NTCs monoparois se trouve dans la revue récente de Y. Ma *et al.*⁷¹

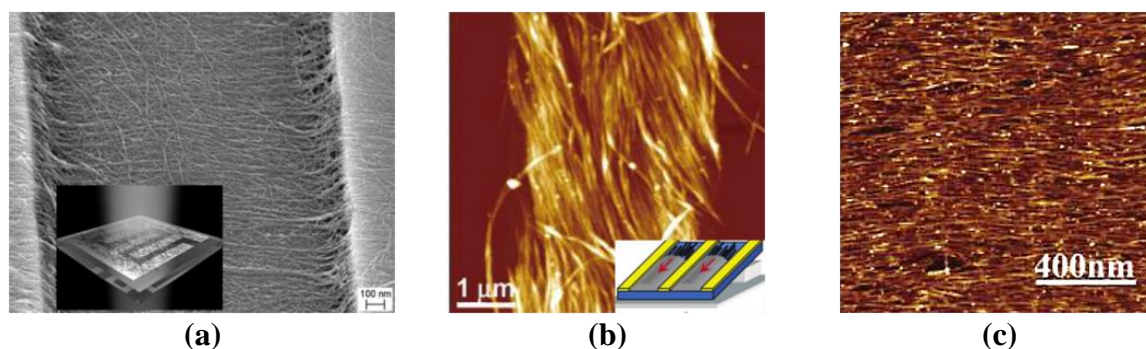


Figure 1.17 - Films de NTCs alignés par (a) diélectrophorèse,⁶⁶ (b) déplacement de la ligne triple⁶⁸ et (c) la technique de Langmuir-Blodgett.⁷⁰

Enfin, soulignons qu'une approche reposant également sur l'utilisation d'une bulle a été mise en avant dans le cadre des travaux menés par le groupe de C. Lieber à Harvard.⁷² Ces travaux, dédiés à l'alignement de nanofils et de NTCs, montrent qu'il est possible d'étirer une bulle afin de transférer un film de nano-objets alignés sur de grandes surfaces. Ce travail est basé sur des bulles aux parois très épaisses constituées d'une résine de type époxy ce qui représente une stratégie très différente de la nôtre. En particulier, le drainage ne peut être utilisé comme paramètre de contrôle et l'élimination de la résine (formant un film épais de plusieurs centaines de nanomètres) pose de sérieux problèmes. De plus, l'alignement est obtenu par l'étirement du film ce qui implique le transfert sur substrat d'une densité très faible de nano-objets.

4. Films de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs : Résultats

Notre étude s'inscrit dans un contexte en pleine évolution. En effet, comme on peut le constater à la lecture des parties précédentes, les études sur les voies de synthèse, de suspension et d'assemblage sont extrêmement nombreuses. Dans le domaine des applications, celui des électrodes transparentes à base de NTCs jouit d'un intérêt considérable de la part de la communauté scientifique comme le montre l'évolution du nombre de publications et du nombre de citations sur les dernières années (figure 1.18). A titre d'exemple, en 2010 (année durant laquelle a débuté cette thèse) les électrodes transparentes à base de NTCs ont fait l'objet de 175 publications.

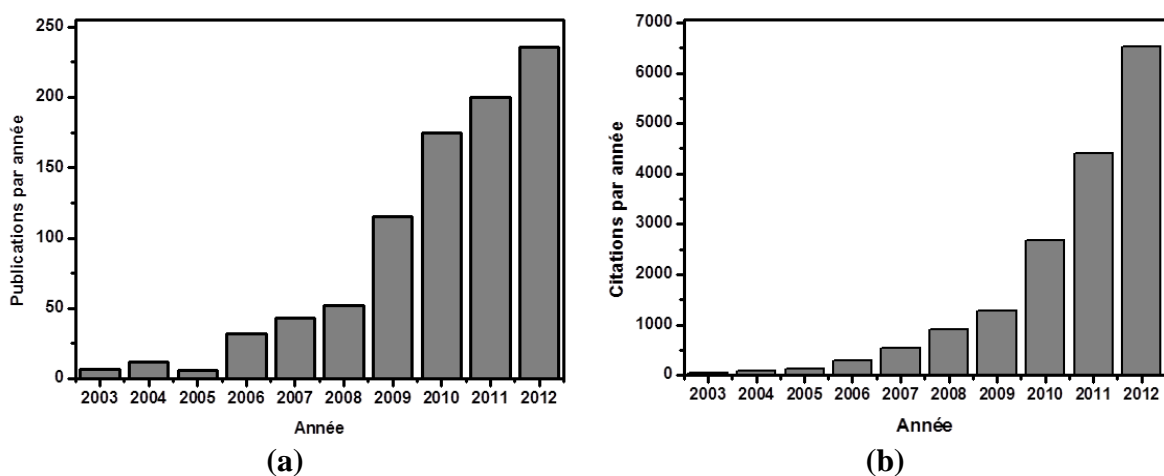


Figure 1.18 - Intérêt de la communauté scientifique pour les électrodes à base de NTCs en termes de (a) publications par année et (b) citations par année. (Données extraites de Web of Knowledge par recherche de « carbon nanotube » AND « transparent electrode » en Topic).

L'intérêt pour les NTCs va de paire avec la nécessité de contrôler leur assemblage. Le but de cette partie est de démontrer tout le potentiel de l'assemblage par transfert de films de tensioactifs pour contrôler la morphologie des films de NTCs sur différentes surfaces. Sauf indication contraire, les films présentés dans cette partie sont réalisés à partir de NTCs de type HiPco (*High Pressure Carbon Monoxide*) provenant de *Carbon Nanotechnologies Inc.*

4.1. Films de nanotubes de carbone réalisés sur substrats plans

4.1.1. Ajustement de la densité des films

Le drainage du film de tensioactifs va simultanément entraîner : *i*) une modification de l'épaisseur du film dans le temps et *ii*) une diminution de la quantité de nanotubes présents dans le film de tensioactifs. Le premier point évoqué est relativement intuitif puisque, sous l'effet de la pesanteur, l'eau va naturellement drainer depuis le haut du film. Pour une concentration donnée en molécules tensioactives et en NTCs, il est possible d'analyser les changements induits par le drainage sur la densité des films de nanotubes déposés. Comme le montre la figure 1.19, dans le cas d'une concentration en SDBS de 4 CMC et d'une concentration en NTCs de 1 mg/mL, le transfert de films de tensioactifs de différentes épaisseurs permet la formation de films denses et de films à la limite de la percolation. Dans tous les cas, on note également l'absence complète d'agrégation des nanotubes ce qui est une caractéristique générique de notre méthode, particulièrement importante dans le cas des nanotubes.

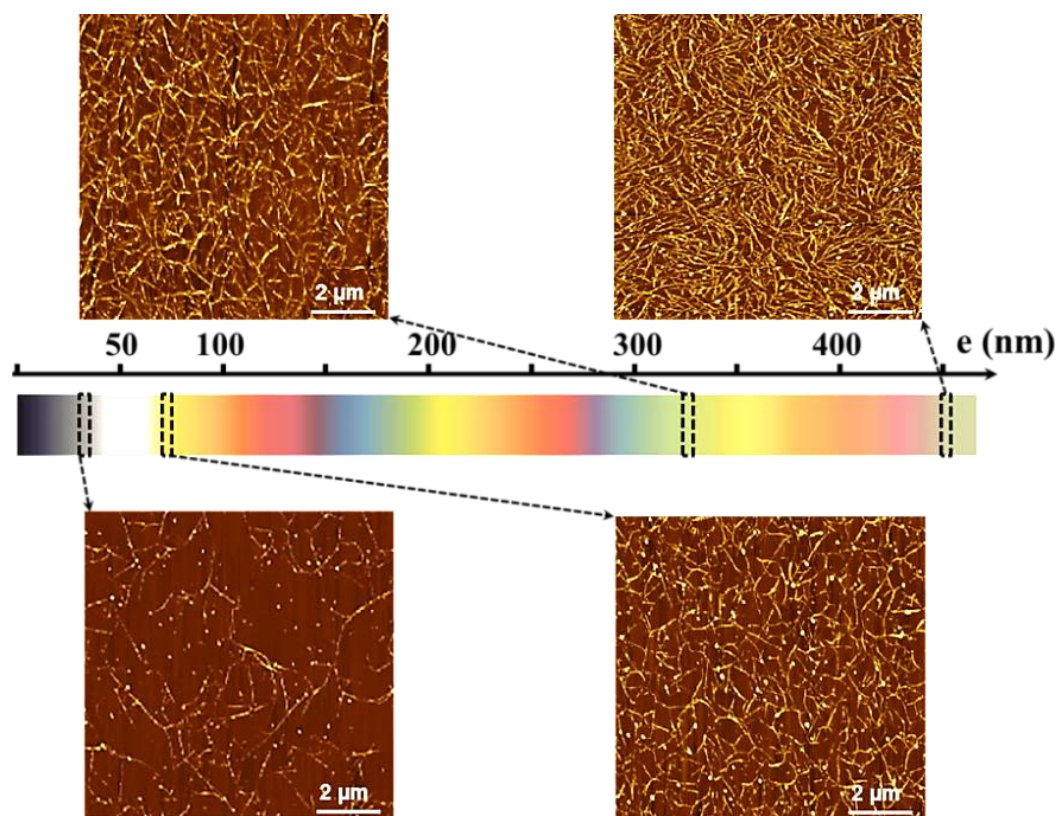


Figure 1.19 - Images AFM (topographie) montrant qu'un contrôle de la densité des films de NTCs réalisés peut se faire par ajustement du paramètre de drainage. Les films sont réalisés par transfert sur surface hydrophile ($\theta = 35^\circ$) d'un film de tensioactifs hémisphérique de 1.2 cm de diamètre. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg/mL}$

L'évolution de l'épaisseur du film de tensioactifs et de la densité en nanotubes déposés sont représentées sur la figure 1.20 en fonction d'un paramètre commun, le temps de drainage pré-adhésion (temps de drainage avant transfert sur le substrat). Il est important de noter que les taux de couverture indiqués sont calculés par traitement d'image AFM et ne prennent pas en compte la taille réelle des NTCs (grossissement dû à la pointe AFM). La détermination des taux de couverture étant systématiquement réalisée par le même traitement d'image, il est possible de comparer objectivement l'évolution de la densité des films de NTCs.

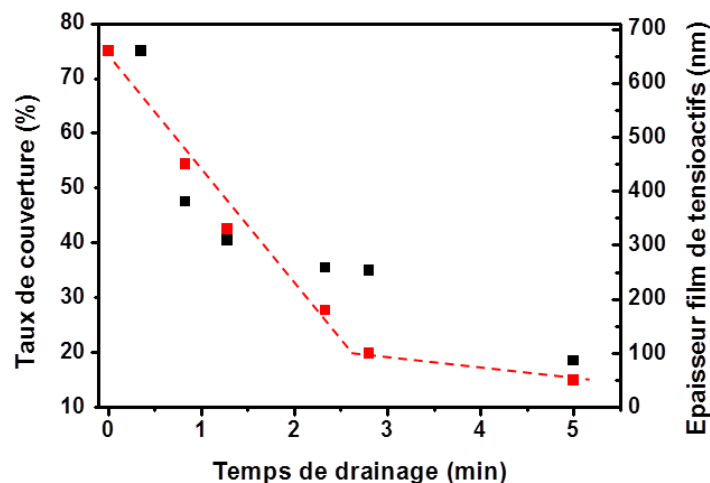


Figure 1.20 - Evolutions de l'épaisseur du film de tensioactifs (film hémisphérique de 1.2 cm de diamètre - points rouges) et de la densité de NTCs déposés (points noirs) en fonction du temps de drainage pré-adhésion. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{initiale} = 1 \text{ mg/mL}$.

Comme le montre la figure 1.20, l'évolution de l'épaisseur du film de tensioactifs présente deux tendances bien différentes. Dans un premier temps, l'épaisseur du film décroît régulièrement de 660 nm à 100 nm. Passé ce stade, il devient difficile d'observer l'évolution du film avant qu'il ne redevienne gris ($< 50 \text{ nm}$), d'où l'absence de points. Cependant, le temps de drainage nécessaire à l'obtention d'un film de 50 nm d'épaisseur montre que le drainage de l'eau devient extrêmement lent pour des films très minces.

Cette évolution de l'épaisseur du film n'est pas directement liée à la densité en NTCs déposés. En effet, on observe que la décroissance de la densité peut se décomposer en trois phases. Dans les premiers instants de drainage le nombre de nanotubes déposés décroît extrêmement rapidement tandis que le dépôt à un stade de drainage avancé (stade gris ou noir) va, sans surprise, entraîner le transfert de très peu de nanotubes.

Cependant, pour des dépôts effectués à des épaisseurs de films de tensioactifs comprises entre 300 et 100 nm on constate que, si la densité déposée en NTCs décroît effectivement avec l'épaisseur du film, cette décroissance est extrêmement lente. On peut raisonnablement supposer que les tubes en présence vont avoir tendance à se réorganiser dans le film, point qui sera discuté par la suite.

4.1.2. Alignement des nanotubes

Influence de la concentration initiale et de la mouillabilité du substrat

De précédents travaux au sein du groupe ont montré qu'il est possible d'aligner les NTCs en utilisant des films de tensioactifs mais cette approche est limitée au transfert sur surface hydrophobe.⁷³ Pour notre part nous avons cherché à exploiter le drainage de l'eau contenue dans le film pour aligner les NTCs. Cependant, aucun alignement n'est observable sur la figure 1.19, le drainage à lui seul n'étant apparemment pas suffisant pour orienter les nanotubes. Fort de ce constat, nous avons étudié l'influence d'autres paramètres, le plus critique étant la concentration initiale de la solution en NTCs.

Comme on peut l'observer sur la figure 1.21 (page suivante) le paramètre de concentration est déterminant pour l'alignement des nanotubes. Ainsi, en dessous de 1 mg/mL, aucun alignement n'est observé. Une tendance à l'alignement se dessine à partir de 1.2 mg/mL entraînant, à cette concentration, la formation de zones de quelques μm^2 contenant des nanotubes alignés. L'augmentation de cette concentration à 1.5 mg/mL permet d'augmenter davantage le degré d'alignement, cette fois sur des surfaces de plusieurs dizaines de μm^2 . L'utilisation de concentrations plus importantes (≥ 2 mg/mL) entraîne la formation de films multicouches et inhomogènes.

Les résultats liés à l'alignement des NTCs ne se limitent pas à la réalisation de films sur surfaces hydrophiles. En effet, la formulation des solutions a également été optimisée afin de permettre de transférer des films de NTCs denses et homogènes sur des substrats de mouillabilités différentes. Ainsi, en ajustant la concentration en SDBS à 4 CMC, le transfert des films de NTCs peut être réalisé indifféremment sur des substrats de silicium hydrophile (35°) et hydrophobe (90°) mais également sur des substrats flexibles tels que le Kapton (61°) ou encore le Polyéthylène Naphthalate (PEN - $\theta = 93^\circ$ - figure 1.22).

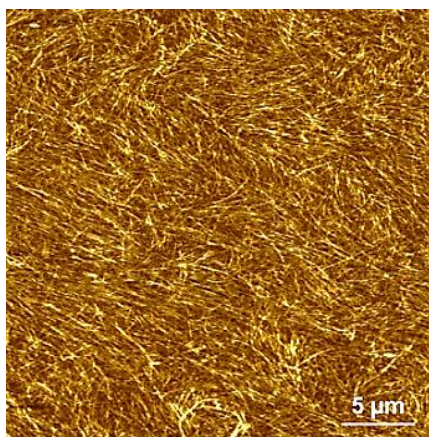


Figure 1.22 - Image AFM (topographie) d'un film de NTCs formé sur PEN ($\theta = 93^\circ$) par transfert d'un film de tensioactifs de 500 nm. $[\text{SDBS}] = 4 \text{ CMC}$ et $[\text{NTCs}]_{\text{initiale}} = 1.2 \text{ mg/mL}$. Comme observé sur substrat hydrophile ($\theta = 35^\circ$) on observe une tendance à l'alignement local des tubes.

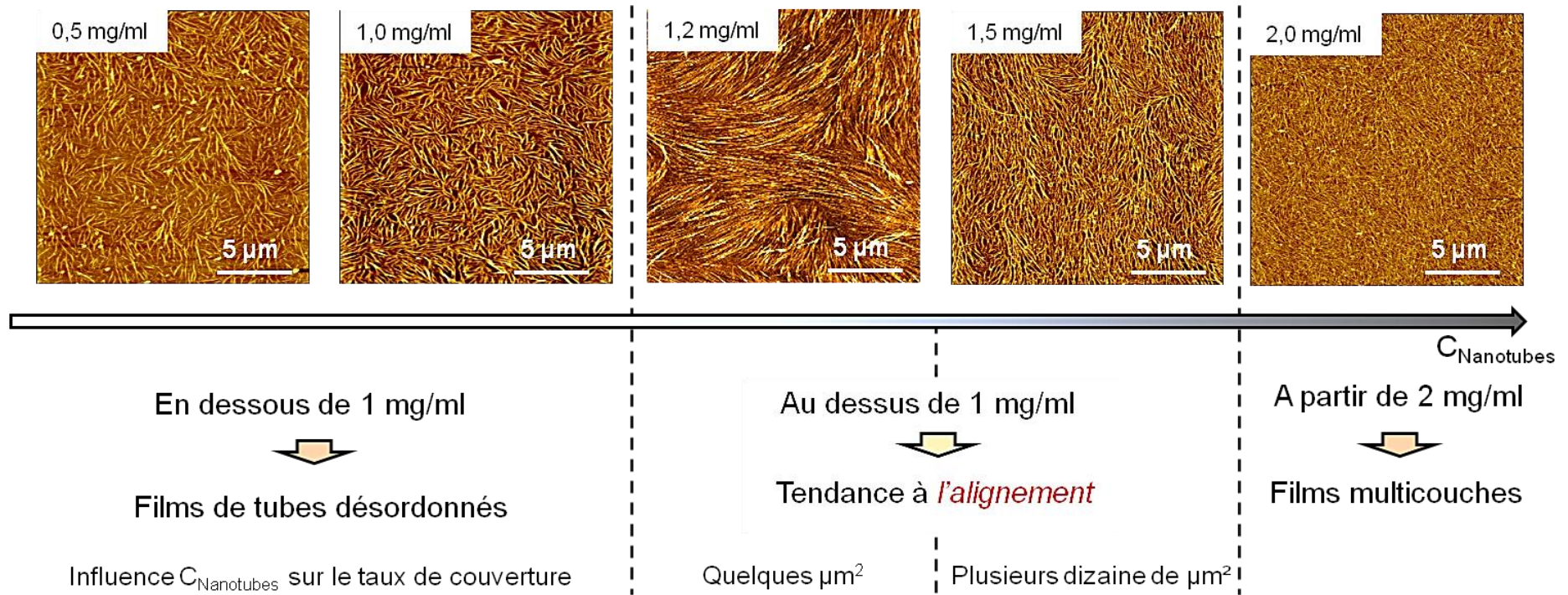


Figure 1.21 - Images AFM (topographie) montrant l'influence de la concentration initiale en NTCs sur l'alignement obtenu (transfert par film hémisphérique de 1.2 cm de diamètre pour une épaisseur de 500 nm). [SDBS] = 4 CMC

Influence du drainage

En plus de la concentration initiale en NTCs le temps de drainage pré-transfert joue un rôle important sur l'alignement. Il est tout d'abord important de constater que l'épaisseur du film de tensioactifs évolue sensiblement de la même façon (mêmes épaisseurs pour des mêmes temps de drainage) pour les concentrations initiales en nanotubes allant de 0,5 à 1.5 mg/mL. Dans cette gamme de concentrations les NTCs n'influent donc pas significativement sur le drainage du cœur aqueux.

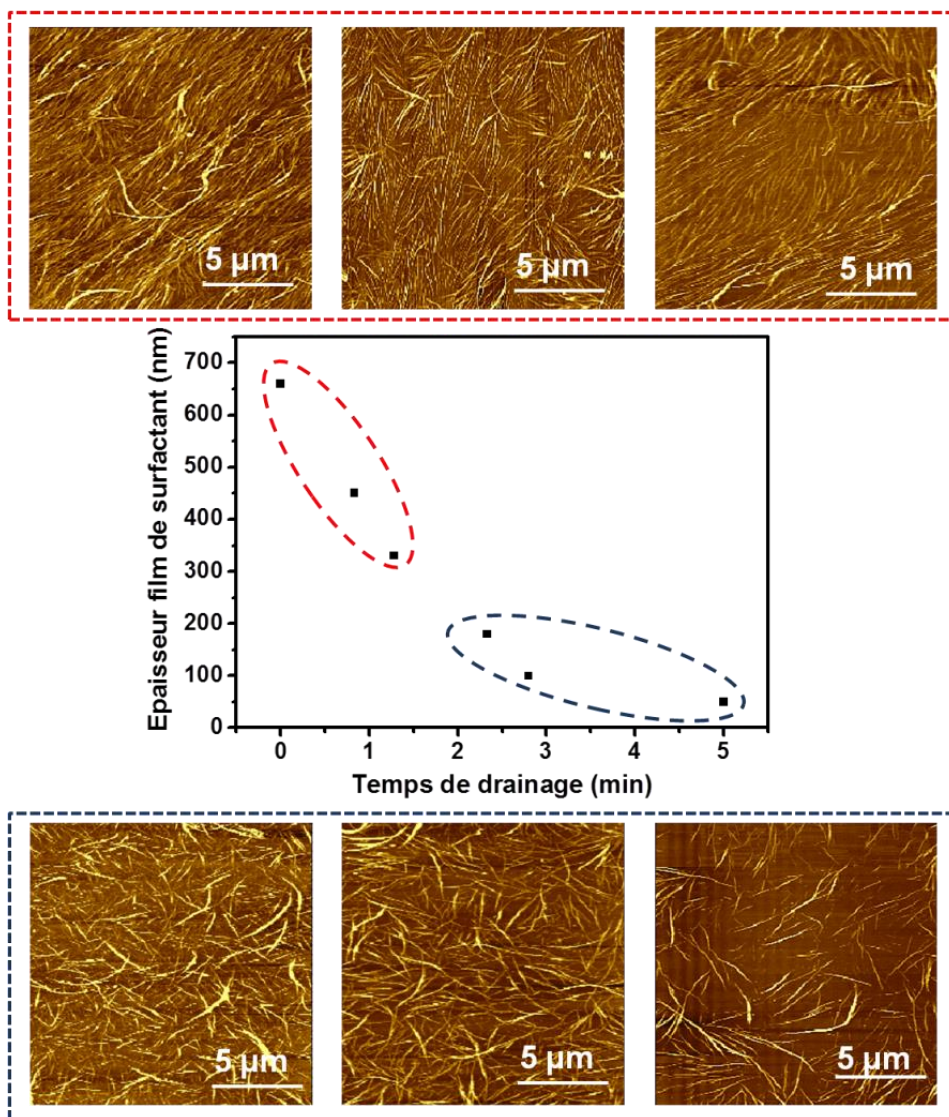


Figure 1.23 - Images AFM (topographie) montrant l'influence de l'épaisseur des films de tensioactifs transférés sur l'alignement des NTCs. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1.2 \text{ mg/mL}$

Comme le montre la figure 1.23 une tendance à l'alignement est clairement marquée dans les premiers instants de drainage de l'eau et disparaît pour des transferts de films effectués à des épaisseurs inférieures à 300 nm (temps de drainage > 1 minute). Or la

diminution de densité des films de nanotubes transférés est nettement moins marquée à partir de cette épaisseur. Ces deux observations sont complémentaires et mettent en avant l'importance du drainage pour aligner les nanotubes. Il est donc difficile d'envisager que le confinement à l'intérieur des films de tensioactifs soit à l'origine de ces arrangements. Compte-tenu de la géométrie hémisphérique du film de tensioactifs les NTCs peuvent être alignés de façon radiale (figure 1.24). Les directions d'alignement sont alors imposées par le drainage de l'eau au sein du film aqueux.

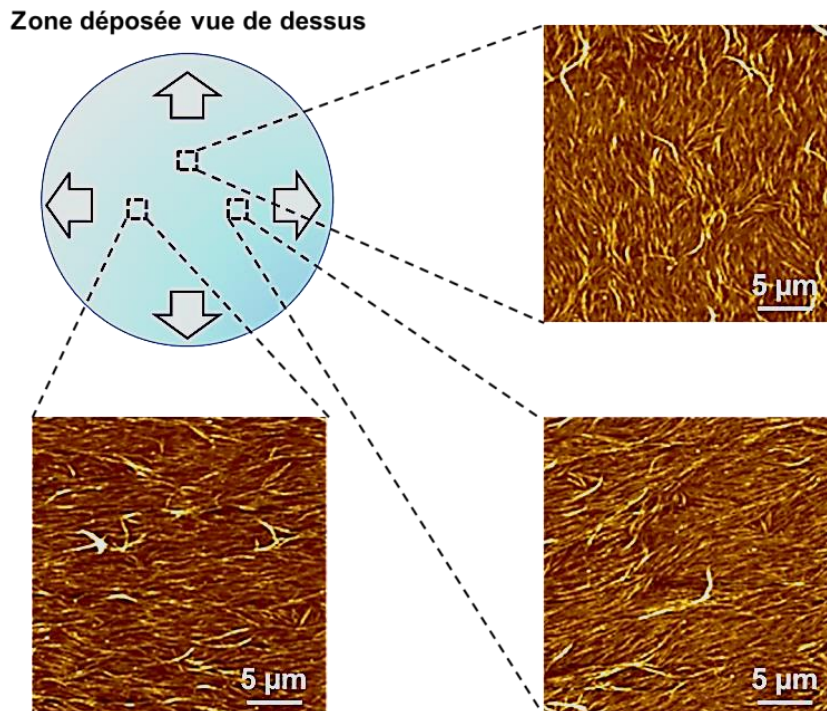


Figure 1.24 - Images AFM (topographie) d'un film de NTCs alignés selon les directions de drainage de l'eau au sein d'un film de tensioactifs hémisphérique. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{initiale} = 1,5 \text{ mg/mL}$

L'exploitation des extractions de profil des images AFM nous permet de calculer une densité latérale moyenne de $6 \mu\text{m}^{-1}$ (sur 20 extractions de profil différentes). Cette densité est plus grande que celle obtenue dans les travaux de Le Mieux *et al.* où l'alignement est réalisé par *spin coating* sur surfaces fonctionnalisées.⁷⁴ Les meilleurs résultats obtenus en termes d'alignement et de haute densité sont ceux issus de la technique de Langmuir-Blodgett ($40 \mu\text{m}^{-1}$).^{70, 75}

Si les rôles majeurs de l'ajustement de la concentration initiale en nanotubes et du temps de drainage pré-transfert sont avérés il est également important de souligner que l'évaporation de l'eau contenue dans le film de tensioactifs transféré ou, plus particulièrement, les forces capillaires prenant place au niveau du front de séchage, peuvent jouer un rôle. En effet, même si cette évaporation est extrêmement rapide et n'entraîne pas d'alignement lorsque la densité en tubes déposés est faible, son rôle dans

l'organisation des nano-objets ne peut-être éludé. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans la partie 4.3.

Alignement des nanotubes par film vertical

L'alignement radial des NTCs n'étant pas adapté à la plupart des applications, nous avons travaillé à l'alignement dans une direction unique. Pour ce faire nous avons effectué le transfert de films de tensioactifs par une approche latérale du substrat (*i.e.* sur le « côté de la demi-bulle »). Si un alignement des nanotubes a effectivement été observé, les films obtenus ne sont pas homogènes et l'orientation des NTCs dans une seule direction n'est pas parfaite sur l'ensemble de la surface déposée.

Nous avons amélioré ce critère d'orientation en ayant recours, non plus à un film de tensioactifs hémisphérique, mais à un film vertical. Une nouvelle cellule a été conçue reposant sur l'utilisation d'un bras pouvant immerger un anneau dans une solution de NTCs avant de le relever en position verticale. Une fois dans cette position le film draine et, à l'instant désiré, un substrat est approché (par translation horizontale) afin de transférer le film. Dans cette configuration il n'est plus vraiment possible de parler d'une épaisseur de film de tensioactifs bien précise, la partie supérieure du film étant naturellement plus mince que la partie inférieure. Cette tendance se retrouve d'ailleurs sur la morphologie du film de NTCs formé puisqu'on observe une modification de la densité du film entre les zones correspondant au haut et au bas du film de tensioactifs transféré.

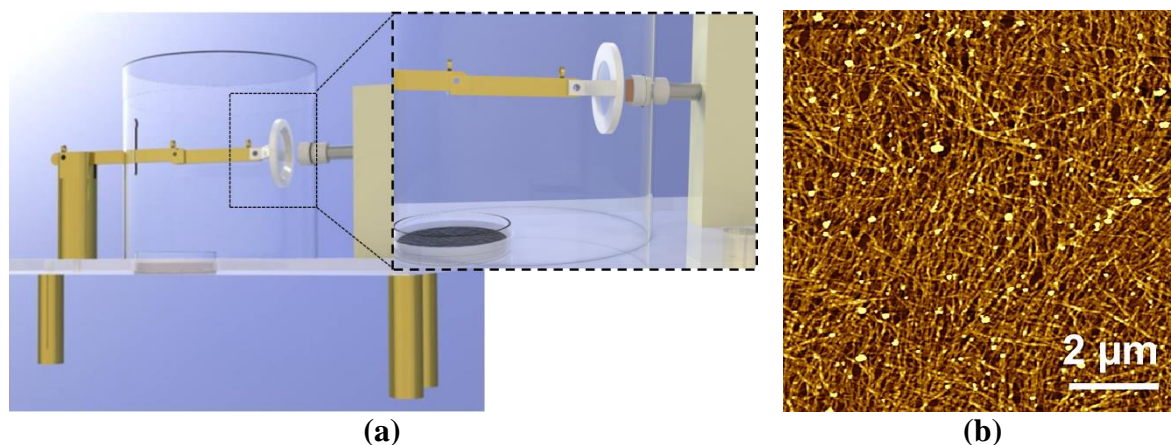


Figure 1.25 - *Modification de la géométrie du film de tensioactifs par un film vertical permettant d'aligner dans une même direction les NTCs. (a) Nouvelle cellule conçue. (b) Image AFM (topographie) montrant un alignement des NTCs au sein d'un film multicouches.*

Par cette approche il est donc possible d'atteindre le but initial d'alignement des NTCs dans une direction. Cependant, le bilan global se doit d'être plus nuancé puisqu'il est difficile d'obtenir un film aligné, dense, monocouche et homogène après un seul transfert. En effet, le drainage de ces nano-objets à l'intérieur du film de tensioactifs entraîne

rapidement la formation d'un gradient de densité. Une amélioration de cette approche passe certainement par une modification de la nature des molécules tensioactives en présence et donc par une modification des interactions régissant le système actuel.

Une étude plus détaillée de la géométrie de transfert verticale a été conduite dans le cas du graphène oxydé et sera présentée au chapitre 2.

4.2. Propriétés optiques et électriques des électrodes réalisées

Deux types de nanotubes ont été utilisés dans le cadre de cette thèse, des nanotubes non triés (HiPco - *Carbon Nanotechnologies Inc.*) et triés (semiconducteurs et métalliques à 95 % - *NanoIntegris*). Les concentrations des suspensions considérées ici sont de 1 mg/mL en nanotubes et de 4 CMC en SDBS tandis que l'épaisseur du film de tensioactifs déposé est de 300 nm (stade vert). Par une approche multicouches nous avons ajusté les propriétés de conductivité et de transparence des films de NTCs réalisés (l'élimination des tensioactifs se fait après chaque monocouche déposée - annexe). Les résistances des films de NTCs utilisés en tant qu'électrodes transparentes sont fréquemment mesurées par une méthode macroscopique à quatre pointes: 4 aiguilles alignées séparées de 250 μm sont mises en contact avec le film et permettent d'injecter un courant tout en mesurant une chute de potentiel en s'affranchissant de l'effet des résistances de contact. L'unité de résistance utilisée est le ohm par carré (noté Ω/sq pour *ohm per square*) Les transmittances des films sont mesurées par spectroscopie UV-visible.

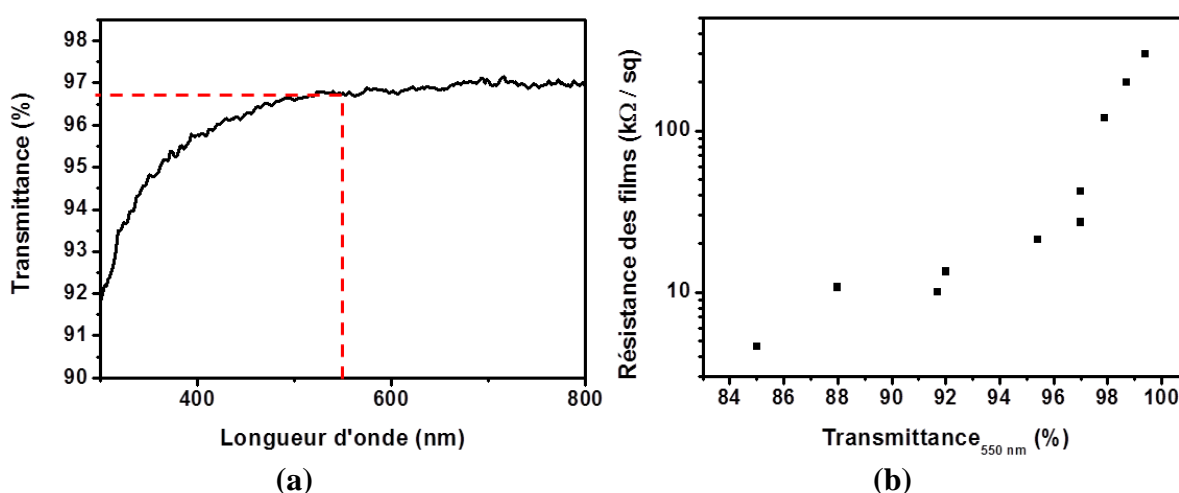


Figure 1.26 - Evolution des propriétés optiques et électriques des films en fonction de la longueur d'onde et du nombre de couches de NTCs déposées. (a) Exemple de spectre UV-Visible obtenu pour un film de 2 couches et (b) évolution de la résistance en fonction de la transmittance des films.

Comme le montre la figure 1.26.a la transmittance d'un film réalisé par superposition de deux couches denses de NTCs (déposées sur substrat de verre) est de 96.8 % à 550 nm. On comprend donc que le paramètre de transmittance des films peut être ajusté finement, par le nombre de couches déposées mais également par la densité des films de NTCs transférés. De cet ajustement de la transmittance par le nombre et la densité en NTCs des couches déposées vont découler des changements au niveau de la conductivité des films. Ainsi, on obtiendra des résistances allant de plusieurs dizaines de kilo-ohms par carré à quelques kilo-ohms par carré en fonction des transparences désirées (figure 1.26.b).

Les nanotubes de type HiPco sont composés d'un mélange de nanotubes semiconducteurs (2/3) et de nanotubes métalliques (1/3) ; or ce sont les nanotubes métalliques qui contribuent davantage au transport du courant. Nous comparons ici les résultats obtenus pour les films réalisés à partir de NTCs HiPco et à partir d'une source commerciale de nanotubes triés métalliques (95 %). L'un des avantages de notre méthode se situe précisément dans le cadre de l'utilisation de nano-objets à haute valeur ajoutée tels que les nanotubes triés par chiralité puisque la quasi-totalité des nanotubes engagés va être déposée sur le substrat (par opposition par exemple à la technique de *spin coating*).

La formulation des suspensions de NTCs métalliques est similaire à celle des suspensions de NTCs HiPco, le transfert des films de tensioactifs se fait au même stade de drainage (300 nm, couleur verte). Comme précédemment, les molécules tensioactives sont éliminées après chaque monocouche déposée. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 1.27 ci-dessous.

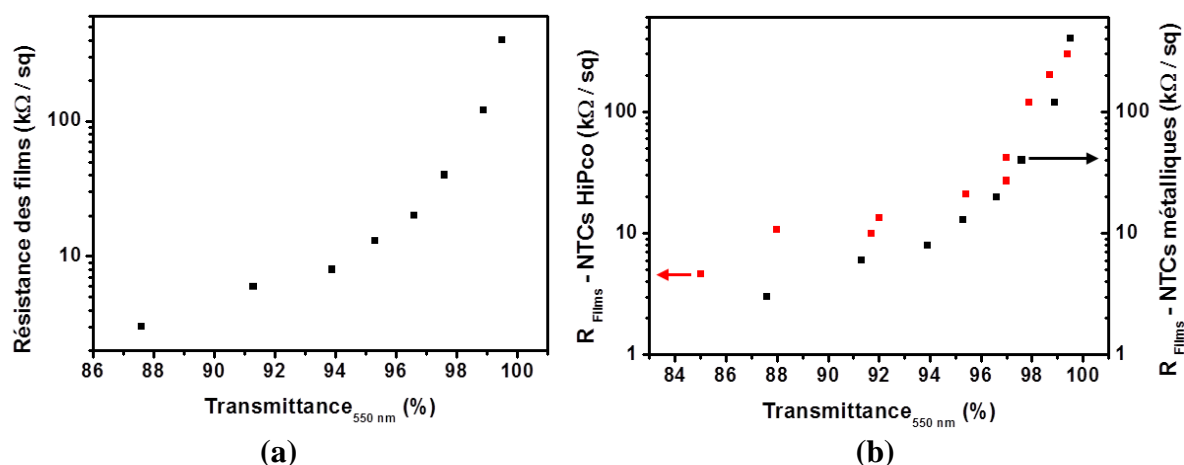


Figure 1.27 - Evolution de la résistance en fonction de la transmittance des films de NTCs, (a) performances des films de nanotubes métalliques et (b) comparaison des performances des films de NTCs HiPco et métalliques.

Contrairement à ce qui était attendu le bénéfice lié à l'utilisation de NTCs métalliques n'est pas significatif. L'explication la plus plausible vient de la longueur des tubes en

présence. En effet, tandis que les nanotubes HiPco ont des longueurs allant jusqu'à 1.5 μm , les nanotubes métalliques sont plus courts ($< 1 \mu\text{m}$). Ainsi, pour un même taux de couverture (*i.e.* une même transparence), le nombre de jonctions nanotubes/nanotubes au sein des films de NTCs métalliques sera plus important, détériorant le bénéfice de conductivité attendu. De plus, il est fort probable que les nanotubes métalliques triés aient subis, lors des étapes de tri, des traitements aux ultrasons relativement violents et qu'ils contiennent donc une plus grande densité de défauts.

4.3. Transfert de films de tensioactifs sur substrats structurés

Pour la réalisation de dispositifs, le dépôt de nano-objets sur une surface est une étape parmi une longue série, incluant par exemple la réalisation d'électrodes. Il est favorable de réaliser le dépôt en tout premier lieu afin de le réaliser sur une surface plane et homogène (et dont on peut contrôler, par exemple, la mouillabilité). Toutefois, dans certaines circonstances, il peut être nécessaire de réaliser le dépôt après d'autres étapes (par exemple la réalisation de marques de positionnement pour la lithographie ou des traitements de surface localisés comme des oxydations locales de différentes épaisseurs). Nous avons donc souhaité étudier comment la présence de structures sur une surface influence les résultats de notre méthode.

Cette partie est ainsi dédiée aux transferts de films sur surfaces non planes avec pour principaux objectifs : *i)* d'analyser la faisabilité d'un transfert de films de tensioactifs sur surfaces structurées et *ii)* d'étudier l'influence d'une structuration de surface sur la morphologie des films de NTCs en fonction des différents paramètres expérimentaux. Des canaux de différentes tailles (de 0.5 μm à 10 μm de large et 35 nm de profondeur) et différentes formes sont réalisés sur des surfaces de silicium et de verre. Pour cela, une étape de lithographie électronique définit les motifs des canaux dans une résine (de type PMMA) puis une étape de gravure sèche (RIE) est réalisée par un plasma de SF_6 afin de reproduire les motifs dans la silice. La résine est enlevée à l'acétone et la surface structurée est finalement nettoyée par un plasma d'oxygène permettant de garantir l'absence de résidus de résine.

Nous étudions notamment les influences de l'épaisseur du film de tensioactifs lors du dépôt, de la concentration initiale en nanotubes et de la mouillabilité de la surface d'accueil. Dans cette partie nous traitons uniquement des transferts de NTCs effectués et invitons le lecteur à consulter l'article publié sur les transferts sur surfaces structurées d'autres NPs.⁷⁶

4.3.1. Influences des paramètres expérimentaux

Influence de l'épaisseur du film de tensioactifs transféré

Les expériences ont été réalisées avec une solution concentrée en NTCs à hauteur de 1 mg/mL, mis en suspension dans une solution de 4 CMC de SDBS (voir partie expérimentale - annexe). La surface d'accueil considérée ici est une surface hydrophile de silicium oxydé ($\theta = 35^\circ$). Différentes épaisseurs de films de tensioactifs ont été transférées : 200 nm (bulle verte), 80 nm (bulle jaune) et 50 nm (bulle grise).

Lors du transfert de films de tensioactifs épais (200 et 80 nm), les films de nanotubes formés sont denses sur toute la surface déposée. Cependant, la morphologie du film est sensiblement modifiée à l'intérieur des zones structurées puisqu'une augmentation très significative de la densité est observée.

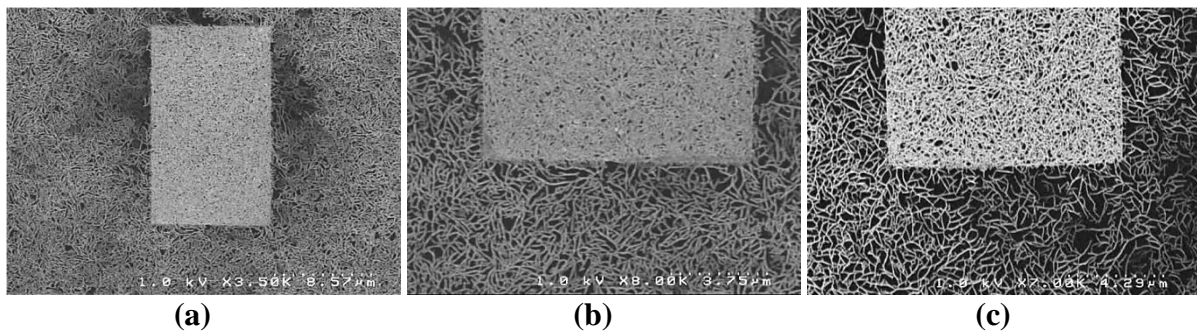


Figure 1.28 - Images MEB de films de NTCs obtenus par transfert de films de tensioactifs de différentes épaisseurs, (a) 200 nm, (b) 80 nm et (c) 50 nm. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg/mL}$

Malgré l'augmentation de densité dans les tranchées il est particulièrement intéressant de remarquer que les films de NTCs demeurent parfaitement monocouches, même au niveau des tranchées. La figure 1.29 montre, en effet, que la profondeur des tranchées (35 nm) est conservée.

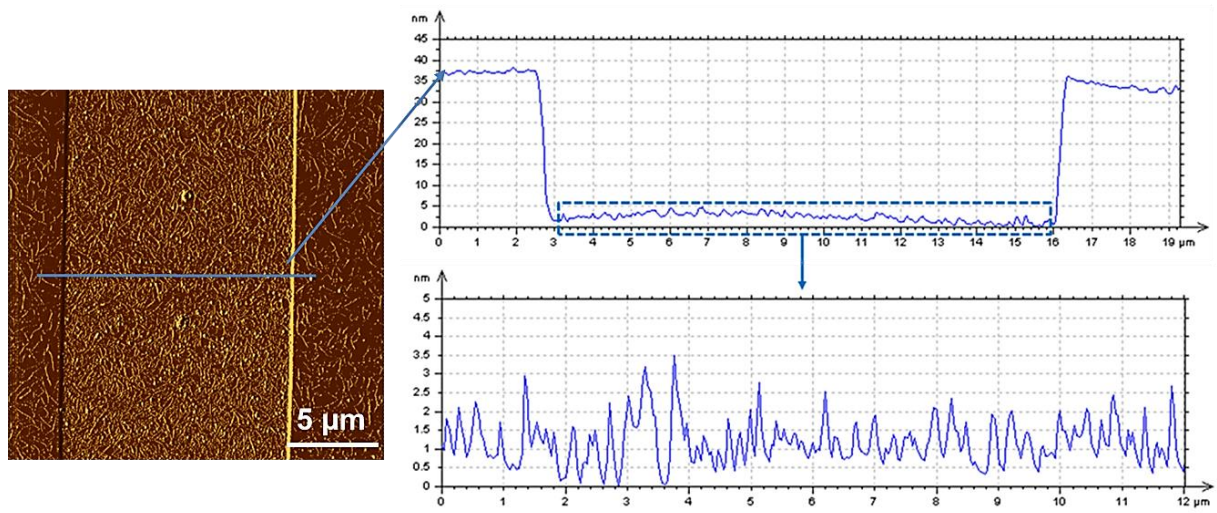


Figure 1.29 - Image AFM (amplitude) et extraction de profil témoignant d'un caractère monocouche préservé à l'intérieur du motif. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg/mL}$

Cette organisation des nanotubes est d'ailleurs indépendante de la forme des tranchées comme le montre le dépôt ci-dessous réalisé sur verre (figure 1.30).

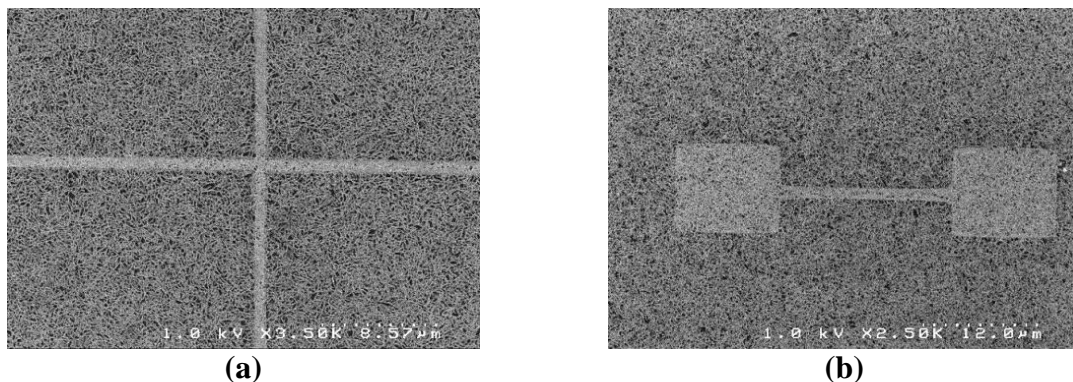


Figure 1.30 - Images MEB de différents motifs recouverts d'un film de NTCs dense par transfert de films de tensioactifs de 200 nm d'épaisseur. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg/mL}$

Enfin, il est important de noter que le transfert d'un film de tensioactifs très mince (épaisseur de 40 nm) est difficilement réalisable. Le film est trop fragile pour assurer une bonne adhésion de la bulle sur la surface structurée.

Influence de la concentration en nanotubes de carbone

Nous avons diminué la concentration en NTCs en solution afin de voir s'il est possible d'instaurer une zone de déplétion bien marquée entre les films de NTCs formés dans les tranchées et ceux formés dans les zones extérieures. Précédemment, les expériences ont été menées avec une concentration de 1 mg/mL. Nous avons divisé cette concentration par un

facteur 5 puis 10 ; les résultats présentés ci-dessous ont donc été réalisés à 0.2 mg/mL et 0.1 mg/mL.

La figure 1.31 permet d'établir une comparaison entre les résultats obtenus avec des films de tensioactifs d'épaisseurs 200 nm (gauche) et 80 nm (droite) à 0.2 mg/mL. Il y a naturellement beaucoup moins de nanotubes transférés sur la surface que précédemment mais on observe toujours cet effet d'augmentation de la densité dans les canaux.

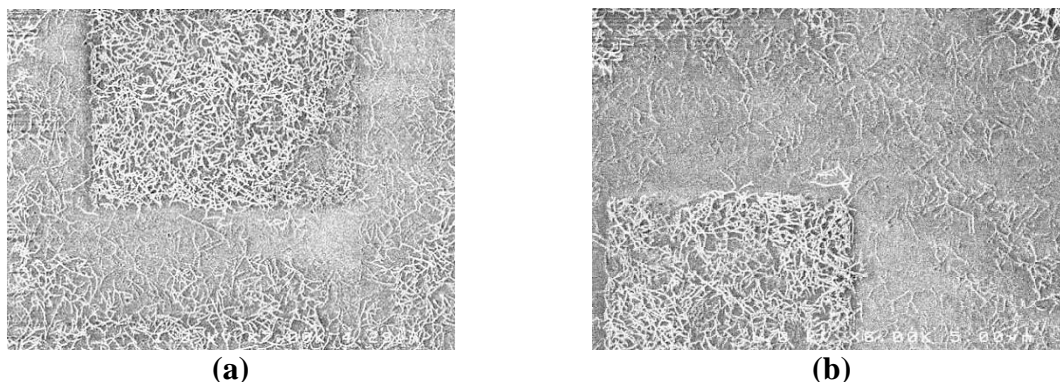


Figure 1.31 - Images MEB de dépôts de NTCs à partir d'une concentration initiale en nanotubes de 0.2 mg/mL pour des transferts effectués à des épaisseurs de films de tensioactifs de (a) 200 nm (gauche) et (b) 80 nm. [SDBS] = 4 CMC

A une concentration de 0.1 mg/mL, la quantité de tubes déposés est extrêmement faible (figure 1.32) même pour un transfert réalisé depuis un film épais (200 nm, couleur verte). On peut voir un effet de déplétion très marqué autour des canaux ; l'intérieur des zones structurées contenant un film de nanotubes à la limite de la percolation. La modification de la concentration initiale n'est, à elle-seule, pas suffisante pour assembler un film dense de NTCs dans la zone structurée et isolé du reste du film transféré.

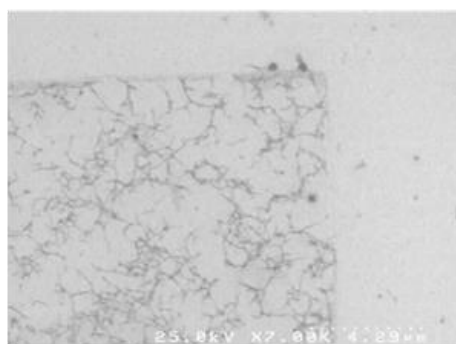


Figure 1.32 - Image MEB d'un dépôt de NTCs réalisé à partir d'une concentration initiale en nanotubes de 0.1 mg/mL par transfert d'un film de tensioactifs d'épaisseur 200 nm. [SDBS] = 4 CMC

Les effets de déplétion observés autour des zones structurées, notamment à faible concentration en nanotubes (figure 1.31 et figure 1.32), combinés à une organisation des nano-objets indépendante de la forme et de la taille des motifs sont le témoin de

l'intervention des forces capillaires. Ces dernières prennent place lors de l'évaporation de l'eau contenue dans le film de tensioactifs transféré. En effet, juste après transfert du film sur la surface, un front de séchage va s'instaurer et évoluer de façon concentrique vers l'intérieur de la zone déposée. La ligne triple associée à ce front de séchage va être accrochée au motif topographique, l'étirement du ménisque alors piégé permettant au flux de solvant d'alimenter le motif en nano-objets. En effet, le flux d'évaporation est maximal près de la ligne triple et un écoulement va donc s'instaurer afin de venir le compenser, entraînant par la même occasion les nanotubes en suspension dans le motif. Suite à l'étirement maximal du ménisque ce dernier va finir par se libérer, la ligne triple va alors continuer son déplacement jusqu'au motif suivant.

Influence de la mouillabilité

L'influence de la mouillabilité a été explorée sur les surfaces de silicium rendues hydrophobes ($\theta = 92^\circ$).

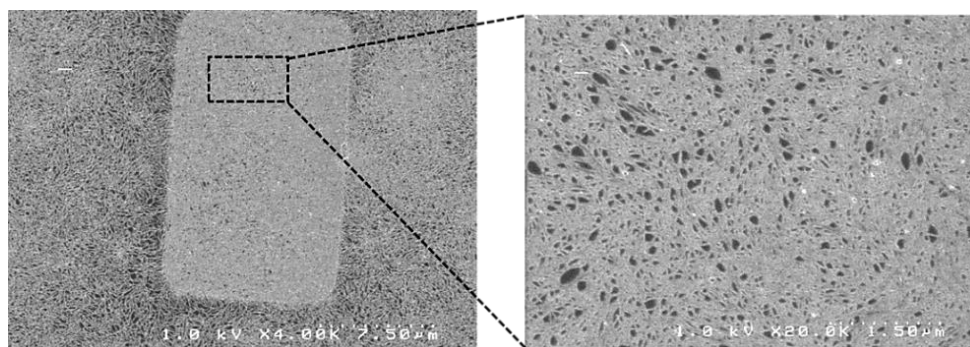


Figure 1.33 - Images MEB d'un dépôt de NTCs réalisé sur substrat hydrophobe ($\theta = 92^\circ$) par transfert d'un film de tensioactifs d'épaisseur 200 nm. $[SDBS] = 4 \text{ CMC}$ et $[NTCs]_{\text{initiale}} = 1 \text{ mg/mL}$

L'observation est sensiblement la même que celle effectuée lors du dépôt d'un film de NTCs sur surface hydrophile dans les mêmes conditions. En effet, on constate qu'un film dense de NTCs est transféré sur la surface avec une densité qui est accrue à l'intérieur des tranchées (figure 1.33). Ceci était attendu puisque notre approche était d'ores et déjà optimisée pour le transfert de films de NTCs sur surfaces hydrophobes.

4.3.2. Bilan sur le transfert de films sur substrats structurés

Il ressort de cette étude plusieurs points importants :

- le transfert de films de NTCs par films de tensioactifs est adaptable à des substrats structurés (épaisseurs du film transféré supérieures à 80 nm) ;
- le transfert sur substrats structurés est compatible avec des surfaces hydrophiles et hydrophobes ;
- les films de NTCs réalisés sont denses avec une densité environ deux fois plus importante à l'intérieure qu'à l'extérieure des zones gravées (détermination par traitement des extractions de profil à l'AFM).

Ces contraintes nouvelles (en termes d'épaisseur de films et de modifications locales de densité) seront à prendre en compte pour toute réalisation de dispositifs nécessitant des étapes technologiques pré-dépôt. En optimisant les paramètres, il est envisageable de tirer parti des effets observés, par exemple pour garantir localement des densités correspondant à un réseau de NTCs percolant tandis que le reste de la surface restera isolante (réseau non percolant). La plage d'ajustement semble toutefois assez faible puisque l'augmentation de densité est environ d'un facteur 2.

5. Bilan et perspectives des films de nanotubes de carbone transférés sur surface

Le bilan de notre étude doit être réalisé sur deux niveaux : *i*) celui de l'apport de notre approche pour la réalisation de films de nanotubes de carbone et *ii*) celui des performances des films formées dans le domaine des électrodes transparentes à base de NTCs.

Intérêt de l'approche développée au cours de cette thèse

Les molécules tensioactives ont trois fonctions distinctes dans notre approche puisqu'elles : *i*) assurent la mise en suspension des NTCs, dans une large gamme de concentrations; *ii*) permettent de stabiliser les films de tensioactifs formés et *iii*) rendent notre approche compatible à tous types de surfaces. Par ajustement des concentrations initiales en NTCs et de l'épaisseur du film de tensioactifs transféré il est possible de contrôler la densité des réseaux de NTCs réalisés. Les molécules de tensioactif, également transférées lors de cette étape, sont éliminées par un rinçage à l'éthanol, ce dernier préservant l'intégrité de la morphologie du film de nano-objets déposé (voir partie expérimentale - annexe).

La réalisation de films de NTCs à densité contrôlée est un pré-requis incontournable avant d'envisager l'utilisation de ces films dans des applications. La possibilité d'ajuster la densité en nanotubes est, par exemple un élément clé dans le domaine des transistors. Cet aspect est illustré dans la partie « conclusion et perspectives ». Notre méthode présente également deux autres points forts puisqu'il est possible : *i*) de transférer ces films sur tous types de substrats et *ii*) d'aligner les NTCs soit de façon radiale (utilisation d'un film hémisphérique) soit de façon linéaire (utilisation d'un film vertical).

Différents critères se doivent d'être évalués pour comparer l'intérêt de notre approche par rapport aux méthodes de réalisation de films de NTCs présentes dans la littérature (voir le tableau récapitulatif 1.4, [page 49](#)) Les techniques de *spin coating* et de Langmuir (notamment Langmuir Blodgett) sont efficaces pour l'assemblage de NTCs et, pour cette raison, sont largement utilisées dans la littérature. Sur les critères mentionnés il ressort que notre technique de transfert de films de tensioactifs se positionne également comme étant une des techniques offrant le plus de possibilités d'assemblage tout en ne nécessitant pas un équipement spécifique. L'évolution de la méthode vers des dépôts sur de grandes surfaces à plutôt été conduite avec du graphène oxydé et sera donc décrite plus tard dans ce manuscrit.

Discussion des performances des électrodes réalisées

Dans le domaine des électrodes transparentes à base de NTCs il est difficile de comparer objectivement nos résultats avec ceux de la littérature. En effet, chaque laboratoire utilise des sources de nanotubes très différentes. Ainsi, un film composé de très longs nanotubes sera nécessairement plus conducteur qu'un film composé de nanotubes courts et une étape de dopage améliore évidemment les performances électriques.

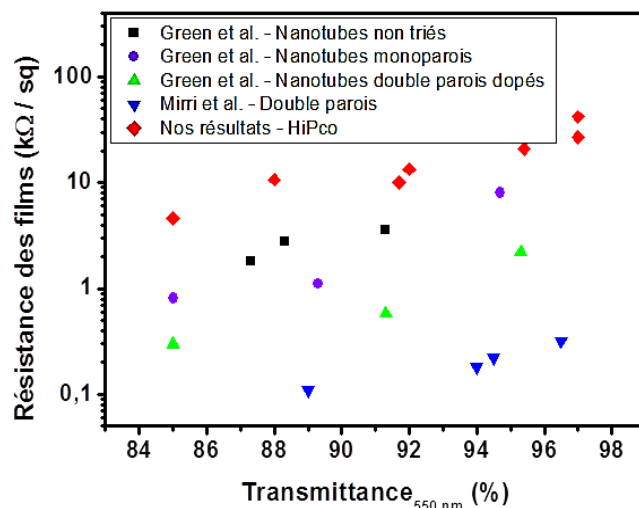


Figure 1.34 - Comparaison des performances de nos films par rapport aux données de la littérature.

La figure 1.34 donne un rapide aperçu des résultats les plus significatifs dans le domaine de la réalisation d'électrodes transparentes de NTCs par voie liquide. Comme indiqué en introduction, il existe des centaines d'études dans le domaine et nous avons donc choisi les meilleures afin de réaliser une comparaison pertinente. Les travaux de Mirri *et al.* reposent sur l'utilisation de long nanotubes de carbone double parois (10 μm de longueur en moyenne) et les films réalisés sont, à l'heure actuelle, parmi les plus performants.⁶³ Les performances de ces films sont loin de celles obtenues dans le cadre de notre étude mais cette conclusion se doit d'être nuancée au vu des travaux menés par Green *et al.*⁷⁷ De ces travaux il ressort notamment que les performances des films dépendent très largement du type de tubes assemblés. Dans notre cas, les NTCs utilisés sont bien trop courts (1,2 μm de longueur en moyenne pour les NTCs HiPco) pour pouvoir concurrencer les films de longs NTCs dans le domaine des performances électriques. La limitation provient donc des caractéristiques des nanotubes. Les nanotubes HiPco sont également connus pour n'être pas les meilleurs en termes de densité de défauts structuraux, leur conductivité n'est donc pas idéale. Ils ont en revanche le mérite d'être largement disponibles et utilisés dans de nombreux laboratoires.

	TFE	Drop casting	Filtration	Spray coating	Dip coating	Spin coating	Langmuir	Impression
Equipement	●	●	●	●	●	●	○	○
Transfert sur tous types de substrats	●	●	⊙	⊙	⊙	●	⊙	⊙
Film sur de grandes surfaces	⊙	○	⊙	●	⊙	⊙	⊙	⊙
Dépôt NPs haute valeur ajoutée	●	●	●	●	○	○	●	⊙
Dépôt homogène	●	○	●	●	●	⊙	●	⊙
Dépôt monocouche	●	⊙	○	⊙	⊙	●	●	●
Densité aisément ajustable	●	○	○	⊙	⊙	●	●	●
Epaisseur aisément ajustable	●	○	●	⊙	⊙	●	●	●
Alignement des NTCs	⊙	⊙	○	○	⊙	⊙	●	⊙

● : Accessible / Simple

⊙ : Etape d'optimisation inévitable

○ : Spécifique / Complicé

Langmuir : Langmuir Blodgett et Langmuir Schaefer

Tableau 1.4 - Evaluation du potentiel de la méthode de Transfert de Films Epais (TFE) et comparaison à d'autres méthodes traditionnellement utilisées.

Conclusion

Les films noirs possèdent une structure particulière permettant, dans cette bicouche de tensioactifs dépourvue de cœur aqueux, de confiner certains nano-objets par des interactions spécifiques. L'étape de transfert sur substrats hydrophobes a ouvert la possibilité d'utiliser cette technique pour déposer sur surfaces des nano-objets préalablement assemblés dans cette bicouche. Cependant, cette méthode de transfert de films noirs demeure extrêmement peu flexible en termes de contrôle de l'assemblage des nano-objets et est réduite à l'utilisation d'un unique type de substrats : les substrats hydrophobes et plans à l'échelle atomique.

Dans le cadre de cette thèse nous avons donc démontré que le potentiel du transfert de films de tensioactifs sur surface ne demeure pas dans l'utilisation des films noirs mais dans le transfert de films plus épais. Afin d'ouvrir le champ des applications potentielles de cette nouvelle approche nous avons prouvé sa compatibilité et sa pertinence pour la réalisation de films de nanotubes de carbone. Ainsi, par ajustement de l'épaisseur du film de tensioactifs transféré, il est possible de finement ajuster la densité en tubes déposés. De plus, par l'optimisation de la formulation des solutions ou encore du paramètre de drainage de l'eau contenue dans le cœur aqueux, il est possible d'aligner les nanotubes de façon radiale (film de tensioactifs hémisphérique) ou encore dans la même direction (film de tensioactifs vertical). Cette approche a été optimisée afin d'être compatible avec tous types de substrats, qu'ils soient hydrophiles, hydrophobes ou encore structurés. Dans ce dernier cas, une augmentation de la densité en NTCs à l'intérieur des motifs (en préservant toutefois le caractère monocouche du film) a été observée, témoignant de l'intervention des forces capillaires dans la structuration finale des films de nano-objets transférés.⁷⁶ Par une approche « couche par couche » il est également possible de réaliser des électrodes transparentes aux propriétés optiques et électriques ajustées. L'étude réalisée montre que notre approche possède un réel potentiel pour s'installer comme une méthode de choix accessible et efficace pour contrôler la morphologie des films de NTCs.

Références bibliographiques

1. Newton, I., *Optiks*. Smith and Watford: London, 1704; Vol. Book II, Part I.
2. Born, M.; Wolf, E., *Principles of Optics*. Pergamon, London: 1980.
3. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 1992.
4. Churaev, N. V., Derjaguin's disjoining pressure in the colloid science and surface phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, *104*, xv-xx.
5. Andreatta, G. Insertion et organisation de nanoparticules à l'intérieur de bicouches de tensioactifs déposées sur substrats solides. Université Pierre et Marie Curie, 2008.
6. Ibbotson, G.; Jones, M. N., Effects of ion valency on formation of second black soap films. *Transactions of the Faraday Society* **1969**, *65*, 1146-1152.
7. Jones, M. N.; Mysels, K. J.; Scholten, P. C., Stability and some properties of the second black film. *Transactions of the Faraday Society* **1966**, *62*, 1336-1348.
8. Bélorgey, O.; Benattar, J.-J., Structural properties of soap black films investigated by X-ray reflectivity. *Physical Review Letters* **1991**, *66* (3), 313-316.
9. Benattar, J. J.; Schalchli, A.; Bélorgey, O., X-ray reflectivity investigation of Newton and common black films. *Journal de Physique I France* **1992**, *2*, 955-968.
10. Wasan, D.; Nikolov, A.; Moudgil, B., Colloidal dispersions: Structure, stability and geometric confinement. *Powder Technology* **2005**, *153* (3), 135-141.
11. Fu, L.; Dravid, V. P.; Johnson, D. L., Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science* **2001**, *181* (1-2), 173-178.
12. Benattar, J.-J.; Nedyalkov, M.; Prost, J.; Tiss, A.; Verger, R.; Guilbert, C., Insertion Process of a Protein Single Layer within a Newton Black Film. *Physical Review Letters* **1999**, *82* (26), 5297-5300.
13. Petkova, V.; Nedyalkova, M.; Benattar, J.-J., Freestanding black films of phospholipids and phospholipid with proteins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *190* (1-2), 9-16.
14. Petkova, V.; Benattar, J.-J.; Nedyalkov, M., How to Control the Molecular Architecture of a Monolayer of Proteins Supported by a Lipid Bilayer. *Biophysical Journal* **2002**, *82* (1), 541-548.
15. Petkova, R.; Benattar, J.-J.; Zoonens, M.; Zito, F.; Popot, J.-L.; Polidori, A.; Jasseron, S.; Pucci, B., Free-Standing Films of Fluorinated Surfactants as 2D Matrices for Organizing Detergent-Solubilized Membrane Proteins. *Langmuir* **2007**, *23*, 4303-4309.
16. Millet, F.; Benattar, J. J., Vertical free-standing films of amphiphilic associating polyelectrolytes. *Physical Review E* **1999**, *60* (2), 2045-2050.
17. Millet, F. Films libres verticaux de polyélectrolytes amphiphiles. Université de Paris 06, 1999.
18. Millet, F.; Benattar, J.-J.; Perrin, P., Structures of Free-Standing Vertical Thin Films of Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate)s. *Macromolecules* **2001**, *34* (20), 7076-7083.
19. Zhang, R.; Somasundaran, P., Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123-126*, 213-229.
20. Benattar, J.-J.; Nedyalkov, M.; Lee, F. K.; Tsui, O. K. C., Adhesion of a Free-Standing Newton Black Film onto a Solid Substrate. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4186-4188.
21. Andreatta, G.; Benattar, J.-J.; Petkova, R.; Wang, J. Y. J.; Tong, P.; Polidori, A.; Pucci, B., Deposition of organized surfactant films on solid substrates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *321* (1-3), 211-217.
22. Tang, G. Organization of nanoparticles within surfactant bilayer deposited onto solid substrates. 2010.
23. Andreatta, G.; Cousty, J.; Benattar, J.-J., Line tension action on 2D networks of gold nanoparticles obtained by the Bubble Deposition Method. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3571-3573.
24. Denkov, N.; Veleev, O.; Kralchevski, P.; Ivanov, I.; Yoshimura, H.; Nagayama, K., Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir* **1992**, *8*, 3183-3190.
25. Denkov, N. D.; Veleev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K., Two-dimensional crystallization. *Nature* **1993**, *361* (26), 22-26.

26. Dimitrov, A. S.; Nagayama, K., Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, 12 (5), 1303-1311.
27. Bigioni, T. P.; Lin, X.-M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M., Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers. *Nature Materials* **2006**, 5, 265-270.
28. Ormonde, A. D.; Hicks, E. C. M.; Castillo, J.; Duyne, R. P. V., Nanosphere Lithography: Fabrication of Large-Area Ag Nanoparticle Arrays by Convective Self-Assembly and Their Characterization by Scanning UV-Visible Extinction Spectroscopy. *Langmuir* **2004**, 20 (16), 6927-6931.
29. Wang, D.; Möhwald, H., Rapid Fabrication of Binary Colloidal Crystals by Stepwise Spin-Coating. *Advanced Materials* **2004**, 16 (3), 244-247.
30. Jiang, P.; Bertone, J. F.; Hwang, K. S.; Colvin, V. L., Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness. *Chemistry of Materials* **1999**, 11 (8), 2132-2140.
31. Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P., Langmuir-Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Letters* **2003**, 3 (9), 1229-1233.
32. Bouasse, H., *Capillarité. Phénomènes superficiels*. Paris, Delagrave: 1924.
33. Andreeva, L. V.; Koshkin, A. V.; Lebedev-Stepanov, P. V.; Petrov, A. N.; Alfimov, M. V., Driving forces of the solute self-organization in an evaporating liquid microdroplet. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 300 (3), 300-306.
34. Park, J.; Moon, J., Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing. *Langmuir* **2006**, 22 (8), 3506-3513.
35. Costa-Coquelard, C.; Jegou, P.; Benattar, J.-J., Role of substrate wettability in the "bubble deposition method" applied to the cerium vanadium nanowire films. *Langmuir* **2011**, 27 (8), 4397-4402.
36. Loiseau, A.; Launois, P.; Petit, P.; Roche, S.; Salvetat, J.-P., *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications*. Springer: 2010.
37. Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S., *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer-Verlag: 2008.
38. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, 363, 603-605.
39. Zhou, X.; Park, J.-Y.; Huang, S.; Liu, J.; McEuen, P. L., Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors. *Physical Review Letters* **2005**, 95 (14), 146805.
40. Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H., Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters* **2006**, 6 (1), 96-100.
41. Khang, D.-Y.; Xiao, J.; Kocabas, C.; MacLaren, S.; Banks, T.; Jiang, H.; Huang, Y. Y.; Rogers, J. A., Molecular Scale Buckling Mechanics in Individual Aligned Single-Wall Carbon Nanotubes on Elastomeric Substrates. *Nano Letters* **2008**, 8 (1), 124-130.
42. Rafique, M. M. A.; Iqbal, J., Production of Carbon Nanotubes by Different Routes-A Review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* **2011**, 1 (2), 29-34.
43. Chen, Z.; Appenzeller, J.; Lin, Y.-M.; Sippel-Oakley, J.; Rinzler, A. G.; Tang, J.; Wind, S. J.; Paul M. Solomon; Avouris, P., An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube *Science* **2006**, 311, 1735.
44. Choi, S.-J.; Wang, C.; Lo, C. C.; Bennett, P.; Javey, A.; Bokor, J., Comparative study of solution-processed carbon nanotube network transistors *Applied Physics Letters* **2012**, 101, 112104.
45. Cao, Q.; Kim, H.-s.; Pimparkar, N.; Kulkarni, J. P.; Wang, C.; Shim, M.; Roy, K.; Alam, M. A.; Rogers, J. A., Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates. *Nature* **2008**, 454, 495-500.
46. Kang, S. J.; Kocabas, C.; Ozel, T.; Shim, M.; Pimparkar, N.; Alam, M. A.; Rotkin, S. V.; Rogers, J. A., High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 230-236.
47. Chalamala, B. R.; Moussessian, A.; Kane, M. G.; Kumar, A.; Zhang, D. C.; Rogers, J. A.; Hatalis, M.; Temple, D.; Moddel, G.; Eliasson, B. J.; Estes, M. J.; Kunze, J.; Handy, E. S.; Harmon, E. S.; Salzman, D. B.; Woodall, J. M.; Alam, M. A.; Murthy, J. Y.; Jacobsen, S. C.; Olivier, M.; Markus, D.; Campbell, P. M.; Snow, E., Macroelectronics: Perspectives on Technology and Applications *IEEE* **2005**, 93 (7), 1239-1256.
48. Ruoff, R. S.; Tersoff, J.; Lorents, D. C.; Subramoney, S.; Chan, B., Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. *Nature* **1993**, 364, 514-516.

49. Cheng, Q.; Debnath, S.; O'Neill, L.; Hedderman, T. G.; Gregan, E.; Byrne, H. J., Systematic Study of the Dispersion of SWNTs in Organic Solvents. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (11), 4857-4863.
50. Ramesh, S.; Ericson, L. M.; Davis, V. A.; Saini, R. K.; Kittrell, C.; Pasquali, M.; Billups, W. E.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E., Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (26), 8794-8798.
51. Bergin, S. D.; Sun, Z.; Streich, P.; Hamilton, J.; Coleman, J. N., New Solvents for Nanotubes: Approaching the Dispersibility of Surfactants. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (1), 231-237.
52. Huang, W.; Lin, Y.; Taylor, S.; Gaillard, J.; Rao, A. M.; Sun, Y.-P., Sonication-Assisted Functionalization and Solubilization of Carbon Nanotubes. *Nano Letters* **2002**, *2* (3), 231-234.
53. Park, C.; Ounaies, Z.; Watson, K. A.; Crooks, R. E.; Jr., J. S. J.; Lowther, S. E.; Connell, J. W.; Siochi, E. J.; Harrison, J. S.; Clair, T. L. S., Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical Physics Letters* **2002**, *364* (3-4), 303-308.
54. Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G., DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nature Materials* **2003**, *2*, 338-342.
55. Wang, H., Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14* (5), 364-371.
56. Sun, Z.; Nicolosi, V.; Rickard, D.; Bergin, S. D.; Aherne, D.; Coleman, J. N., Quantitative Evaluation of Surfactant-stabilized Single-walled Carbon Nanotubes: Dispersion Quality and Its Correlation with Zeta Potential. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (29), 10692-10699.
57. Goldberg-Oppeneheimer, P.; Hutter, T.; Chen, B.; Robertson, J.; Hofmann, S.; Mahajan, S., Optimized Vertical Carbon Nanotube Forests for Multiplex Surface-Enhanced Raman Scattering Detection. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3* (23), 3486-3492.
58. Guerin, H.; Tsamados, D.; Poche, H. L.; Dijon, J.; Ionescu, A. M., In-situ grown horizontal carbon nanotube membrane. *Microelectronic Engineering* **2012**, *97*, 166-168.
59. Zhang, M.; Fang, S.; Zakhidov, A. A.; Lee, S. B.; Aliev, A. E.; Williams, C. D.; Atkinson, K. R.; Baughman, R. H., Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets *Science* **2005**, *309*, 1215-1219.
60. Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G., Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films *Science* **2004**, *305*, 1273-1276.
61. Tenent, R. C.; Barnes, T. M.; Bergeson, J. D.; Ferguson, A. J.; To, B.; Gedvilas, L. M.; Heben, M. J.; Blackburn, J. L., Ultraspeed, Large-Area, High-Uniformity, Conductive Transparent Single-Walled-Carbon-Nanotube Films for Photovoltaics Produced by Ultrasonic Spraying. *Advanced Materials* **2009**, *21* (31), 3210-3216.
62. Meitl, M. A.; Zhou, Y.; Gaur, A.; Jeon, S.; Usrey, M. L.; Strano, M. S.; Rogers, J. A., Solution Casting and Transfer Printing Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano Letters* **2004**, *4* (9), 1643-1647.
63. Mirri, F.; Ma, A. W. K.; Hsu, T. T.; Behabtu, N.; Eichmann, S. L.; Young, C. C.; Tsentalovich, D. E.; Pasquali, M., High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. *ACS Nano* **2012**, *6* (11), 9737-9744.
64. Small, W. R.; Panhuis, M. i. h., Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. *Small* **2007**, *3* (9), 1500-1503.
65. Castro, M. R. S.; Schmidt, H. K., Preparation and characterization of low- and high-adherent transparent multi-walled carbon nanotube thin films. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *111*, 317-321.
66. Krupke, R.; Linden, S.; Rapp, M.; Hennrich, F., Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis. *Advanced Materials* **2006**, *18* (11), 1468-1470.
67. Long, D. P.; Lazorcik, J. L.; Shashidhar, R., Magnetically Directed Self-Assembly of Carbon Nanotube Devices. *Advanced Materials* **2004**, *16* (9-10), 814-819.
68. Ko, H.; Tsukruk, V. V., Liquid-Crystalline Processing of Highly Oriented Carbon Nanotube Arrays for Thin-Film Transistors. *Nano Letters* **2006**, *6* (7), 1443-1448.
69. Kang, S. J.; Kocabas, C.; Kim, H.-S.; Cao, Q.; Meitl, M. A.; Khang, D.-Y.; Rogers, J. A., Printed Multilayer Superstructures of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronic Applications. *Nano Letters* **2007**, *7* (11), 3343-3348.

70. Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H., Langmuir–Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129 (16), 4890-4891.
71. Ma, Y.; Wang, B.; Wu, Y.; Huang, Y.; Chen, Y., The production of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes. *Carbon* **2011**, 49 (13), 4098-4110.
72. Yu, G.; Cao, A.; Lieber, C. M., Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 372 - 377.
73. Tang, G.; Zhang, X.; Yang, S.; Derycke, V.; Benattar, J.-J., New Confinement Method for the Formation of Highly Aligned and Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Monolayers. *Small* **2010**, 6 (14), 1488-1491.
74. LeMieux, M. C.; Roberts, M.; Barman, S.; Jin, Y. W.; Kim, J. M.; Bao, Z., Self-Sorted, Aligned Nanotube Networks for Thin-Film Transistors *Science* **2008**, 321, 101-104.
75. Cao, Q.; Han, S.-j.; Tulevski, G. S.; Zhu, Y.; Lu, D. D.; Haensch, W., Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics. *Nature Nanotechnology* **2013**.
76. Costa-Coquelard, C.; Azevedo, J.; Ardiaca, F.; Benattar, J.-J., Spontaneous and dense assemblies of nanoparticles within micro-channels by the bubble deposition method. *Applied Surface Science* **2012**, 264, 364-367.
77. Green, A. A.; Hersam, M. C., Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* **2009**, 4, 64-70.

Chapitre 2

Assemblage de graphène oxydé et réalisation de films à morphologie contrôlée

Introduction	57
1. Graphène : propriétés et enjeux.....	59
1.1. Graphène et optoélectronique.....	59
1.2. Les voies de synthèse du graphène	60
1.3. Propriétés optiques et électriques	63
1.4. Films de graphène exfolié et limitations	65
2. Synthèse, structure et propriétés du graphène oxydé : Etat de l'art	67
2.1. Synthèses du graphite oxydé.....	67
2.2. Synthèses du graphène oxydé	68
2.3. Structure chimique du graphène oxydé	71
2.4. Graphène oxydé et caractères amphiphiles	75
3. Caractérisation et propriétés des feuillets synthétisés.....	77
3.1. Procédures de synthèse	77
3.2. Caractérisation des feuillets synthétisés.....	79
4. Assemblage contrôlé de feuillets de graphène oxydé	86
4.1. Défis liés à la formation de films de graphène oxydé	86
4.2. Assemblage contrôlé de petits feuillets de graphène oxydé	88
4.3. Assemblage contrôlé de grands feuillets de graphène oxydé	93
4.4. Assemblage par transfert d'un film vertical : réalisation de films sur de grandes surfaces.....	99
5. Comparaison des résultats sur le contrôle des films de GO.....	103
Conclusion.....	107
Références bibliographiques.....	108

« Si tu veux progresser vers l'infini, explore le fini dans toutes les directions. »

Johann Wolfgang von Goethe

Introduction

Ce chapitre porte sur l'assemblage de nano-objets bidimensionnels particulièrement prometteurs pour des applications futures : les feuillets d'Oxyde de Graphène (encore appelé Graphène Oxydé et noté GO par la suite).

Dans la section 1 nous resituons le contexte actuel visant à l'intégration du graphène dans des dispositifs optoélectroniques. Nous présentons notamment plusieurs voies visant à synthétiser des feuillets de graphène ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs. Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons plus particulièrement à celles offrant la possibilité d'obtenir du graphène en grande quantité et à moindre coût.

Le graphite est composé de feuillets de graphène superposés et représente donc potentiellement une source très abondante de ce nano-objet. Au sein du graphite les plans sont séparés les uns des autres par une distance de 3.4 \AA . Les interactions de van der Waals entre les feuillets sont faibles mais il est cependant difficile d'exfolier les différents plans jusqu'à obtenir une monocouche. Obtenir du graphène à partir de graphite revient donc à trouver un moyen de minimiser les interactions de van der Waals. L'exfoliation directe du graphite est potentiellement une méthode de choix mais le rendement en feuillets monocouches est faible tandis que leurs dimensions n'excèdent que rarement le μm^2 .

Dans la section 2 nous présentons une alternative à ce problème passant par une étape d'oxydation du graphite. Cette étape entraîne une fonctionnalisation par des groupements oxygénés et une augmentation de la distance entre les plans constituant le graphite ($\approx 7 \text{ \AA}$ après oxydation). Les points forts de cette approche résident dans la structure du graphite oxydé qui, de par sa fonctionnalisation, s'exfolie aisément en monocouches de GO et peut former des suspensions stables en milieux aqueux. Ainsi, il est possible d'envisager la synthèse de feuillets monocouches de grande dimension. Cependant, la différence entre graphène et graphène oxydé est très significative. En effet, ces nano-objets ont des propriétés chimiques, électriques et optiques totalement différentes.

Les résultats liés à la synthèse et à la caractérisation des feuillets préparés au laboratoire sont décrits dans la section 3. L'objectif de notre démarche est de pouvoir obtenir de grands feuillets de GO. En effet, dans la perspective de réalisation d'électrodes (*i.e.* après les étapes d'assemblage et de réduction), la présence de grands feuillets au sein des films permet de diminuer considérablement le nombre de jonctions inter-feuillets et donc la résistance globale des électrodes formées. Nous présentons deux des préparations effectuées, correspondant aux progrès réalisés au fil de la thèse sur l'aspect synthèse et menant à l'obtention de suspensions stables de petits et de grands feuillets.

Les différences de dimensions et de propriétés chimiques des feuillets synthétisés impliquent la prise en compte de nouvelles considérations lors de l'étape d'assemblage sur surface (section 4). Tandis que la plupart des méthodes d'assemblage présentées dans la

littérature conduisent à la formation de feuillets pliés et froissés nous démontrons que l'optimisation de notre approche de transfert répond efficacement à ces problèmes. L'intérêt de notre approche s'étend de la réalisation de films de petits et de grands feuillets isolés à la formation de films multicouches extrêmement peu rugueux et d'épaisseur précisément ajustable. De plus, nous avons conçu une nouvelle cellule de transfert permettant, par changement de géométrie du film de tensioactifs, de former des films de GO sur de très grandes surfaces.

La comparaison des résultats obtenus dans le cadre de l'assemblage de petits et de grands feuillets de GO est présentée dans la section 5. Dans cette partie, nous comparons également les caractéristiques de nos films à celles des films de grands feuillets de GO préparés par la méthode d'assemblage de référence (Langmuir-Blodgett). Nous prouvons par ce biais l'apport de notre méthode dans le domaine de la réalisation de films de petits et de grands feuillets de GO.

1. Graphène : propriétés et enjeux

Cette partie est dédiée aux feuillets de graphène et à la possibilité d'intégrer ces nano-objets bidimensionnels dans des dispositifs optoélectroniques. Nous présentons notamment les caractéristiques de ces feuillets, les différentes voies de synthèse ainsi qu'un état de l'art des performances des électrodes à base de graphène exfolié par voie liquide.

1.1. Graphène et optoélectronique

L'histoire nous montre que le chemin menant au graphène a été relativement long. En effet, il faudra attendre le XX^{ème} siècle pour voir émerger des études fondamentales et la première forme synthétique de ce qui était alors appelée « graphite monolayer », rebaptisée graphène en 1986.¹⁻³ Le véritable engouement autour de ce nano-objet est encore plus récent et débute en 2004 lors de son isolement à partir de graphite par la désormais fameuse méthode du scotch.⁴ C'est donc de l'utilisation d'un matériau connu depuis l'antiquité, le graphite, qu'est issu un nanomatériau phare du début du XXI^{ème} siècle, le graphène.

L'intégration de feuillets de graphène a été envisagée dans de nombreuses applications allant du renforcement de matériaux à la réalisation de senseurs en passant par les transistors à effet de champ ou encore par les électrodes transparentes.⁵⁻⁸ Ce dernier domaine suscite un intérêt particulier puisque les électrodes transparentes sont des éléments clés des dispositifs optoélectroniques. Parmi ces dispositifs nous pouvons distinguer ceux capables d'émettre de la lumière telles que les LEDs (pour *Light Emitting Diodes*), les écrans LCD (*Liquid Crystal Display*) et les écrans tactiles ou encore ceux capables de la recevoir et de la convertir telles que les cellules solaires et les photodétecteurs.

Tout comme dans le cas des électrodes à base de nanotubes, l'intérêt autour des électrodes à base de graphène n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années, que cela soit en termes de publications parues ou de citations (figures 2.1). Bien que l'intérêt pour ce nanomatériau soit plus récent que celui porté à ses prédécesseurs, les publications relatives au graphène sont, en 2012, plus nombreuses et plus citées.

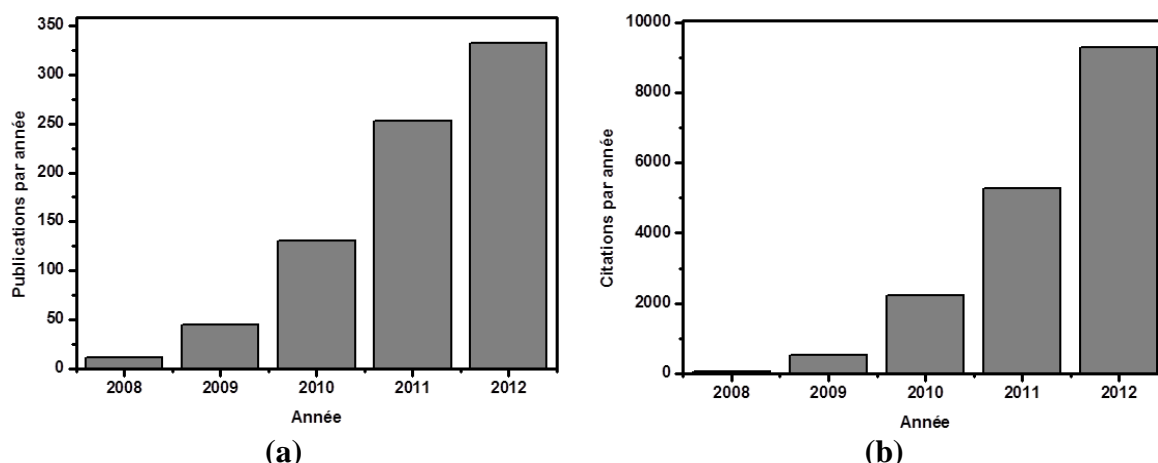


Figure 2.1 - Intérêt suscité par la communauté scientifique pour les électrodes à base de graphène en termes de a) publications par année et b) citations par année. (Données extraites de Web of Knowledge par recherche de « graphene » AND « transparent electrode » dans la rubrique Topic).

1.2. Les voies de synthèse du graphène

1.2.1. Synthèse de feuillets de haute qualité

Différentes voies existent pour obtenir des feuillets de graphène de haute qualité. La première à citer est l'exfoliation au scotch du graphite.⁴ Si cette approche est effectivement très efficace pour obtenir des feuillets monocouches avec une excellente qualité cristalline, son rendement extrêmement faible fait qu'il est impossible d'envisager une production à grande échelle de graphène par cette voie.

L'obtention de graphène de haute qualité est également possible par croissance épitaxiale (sublimation du silicium depuis la surface du carbure de silicium)⁹ ou CVD (décomposition catalytique d'un gaz carboné sur une surface métallique).^{10, 11} Cependant, ces techniques de croissance sur surface ne permettent pas d'obtenir des feuillets de graphène en grande quantité et à moindre coût. En effet, la croissance épitaxiale requiert une enceinte sous ultravide et un matériau de départ extrêmement cher (des wafers de SiC cristallin) tandis que la croissance CVD nécessite l'emploi d'un catalyseur métallique (nickel ou cuivre) qu'il faut éliminer par la suite via une étape de transfert vers une autre surface (figure 2.2).

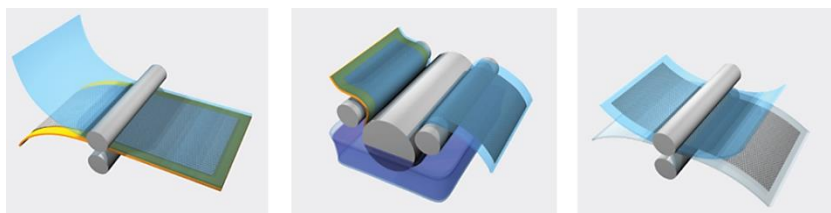


Figure 2.2 - Représentation schématique des étapes de transfert sur substrat transparent d'un film de graphène synthétisé sur substrat de cuivre par CVD. Un film de polymère est d'abord déposé sur le substrat de métal après croissance du graphène puis le métal est gravé chimiquement. Le film de graphène est enfin reporté sur le substrat cible par traitement thermique du film de polymère.¹¹

L'utilisation des feuillets de graphène synthétisés par ces techniques sera, à terme, probablement réservée aux applications à haute valeur ajoutée comme, par exemple, la réalisation de dispositifs fonctionnant à très haute fréquence.

1.2.2. Synthèse de feuillets en grande quantité

Nous présentons dans cette partie les principales voies explorées pour obtenir du graphène à partir de l'exfoliation du graphite. Sans faire une liste exhaustive des différentes méthodes existantes, nous proposons ici de présenter deux catégories d'exfoliation reposant sur : *i*) l'exfoliation directe dans un solvant et *ii*) l'insertion d'un composé dans le graphite (résultant en la formation d'un GIC pour *Graphite Intercalation Compound*) avant l'étape d'exfoliation.

Exfoliation du graphite dans un solvant

L'exfoliation du graphite peut être réalisée en milieux organiques et aqueux (en présence de tensioactifs). L'exfoliation en milieu organique est efficace pour obtenir des feuillets de graphène en solution à moindre coût. De nombreux solvants ayant une tension de surface proche de 40 mJ/m², telles que le diméthylformamide (DMF) et la *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), ont été identifiés comme étant de très bons candidats pour l'exfoliation du graphite.^{12, 13} Une concentration en matériaux supérieure à 1 mg/mL est atteignable dans ces milieux organiques.¹⁴ Cependant, le rendement en feuillets monocouches est faible et l'utilisation de longues périodes de sonication est préjudiciable à l'obtention de feuillets de plus de 1 μm^2 (la plus grande dimension dépassant rarement le micromètre).

Ces problèmes de rendement, de concentration, de taille des feuillets obtenus se retrouvent pour les essais d'exfoliation menés en milieux aqueux et dans les liquides ioniques. L'emploi de ces derniers permet d'atteindre des concentrations élevées (de

l'ordre de 5 mg/mL). Cependant, à l'heure actuelle, les éventuels bénéfices de l'exfoliation dans les liquides ioniques pour obtenir des feuillets monocouches doivent encore être démontrés.¹⁵⁻¹⁷

L'exfoliation en milieux aqueux (en présence de molécules tensioactives) bénéficie, quant à elle, d'un recul et d'un éventail de résultats plus conséquents (figure 2.3.a).¹⁸⁻²⁰

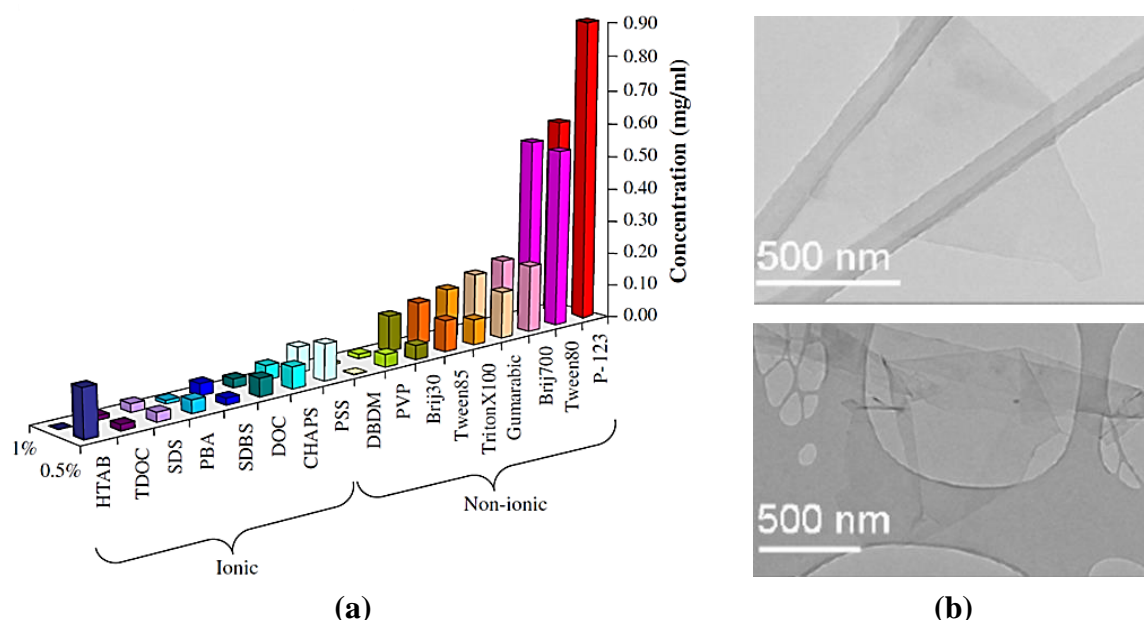


Figure 2.3 - L'exfoliation du graphite en graphène en milieux aqueux. (a) Influence de la nature des molécules tensioactives utilisées.²⁰ (b) Les feuillets obtenus sont des feuillets de graphène (image du haut) et des feuillets multicouches (image du bas)²¹

La nature du tensioactif employé influe davantage sur la concentration atteignable de la suspension que sur les caractéristiques des feuillets exfoliés, ces derniers étant petits (quelques centaines de nanomètres - figure 2.3.b) et majoritairement composés de multicouches (seulement 10 à 15 % des feuillets obtenus sont monocouches).²⁰ L'obtention de feuillets monocouches implique nécessairement un étape de tri supplémentaire pouvant être effectuée par DGU (pour *Density Gradient Ultracentrifugation*).^{22, 23}

Exfoliation post-intercalation

Les procédés d'intercalation de composés entre les plans du graphite suivis d'une étape d'exfoliation sont nombreux. Parmi ces composés nous pouvons citer les métaux alcalins^{24, 25} ainsi que le chlorure et le bromure d'iode.²⁶ L'exfoliation est alors réalisée dans un solvant organique (éthanol ou NMP pour les métaux alcalins) ou en milieu liquide en présence de tensioactifs (chlorure et bromure d'iode). L'intercalation d'acide sulfurique suivi d'un recuit rapide (RTA pour *Rapid Thermal Annealing*) permet d'expanser le graphite sans pour autant obtenir des feuillets monocouches.²⁷ Des étapes supplémentaires

d'intercalation par du tetrabutylammonium (figure 2.4.a)²⁸ ou de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène (figure 2.4.b)²⁹ suivies par une étape d'exfoliation par sonication sont nécessaires pour obtenir des feuillets de graphène.

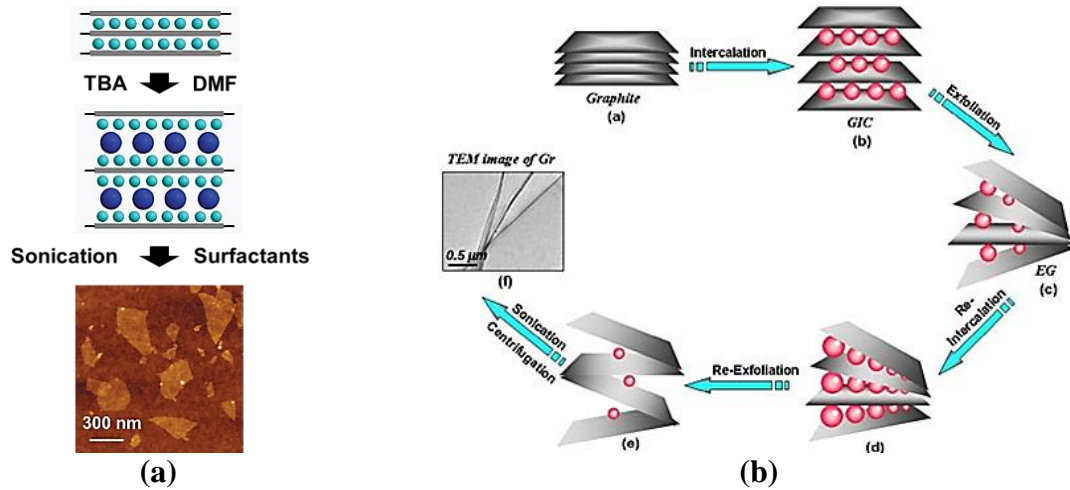


Figure 2.4 - Schémas de différentes procédures menant à l'exfoliation du graphite. (a) Après intercalation par de l'acide sulfurique (représenté en bleu clair) et de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (représenté en bleu foncé) et sonication en présence de molécules tensioactives.²⁸ (b) Par étapes répétées d'intercalation (acide sulfurique et peroxyde d'hydrogène) et d'exfoliation.²⁹

A l'heure actuelle, ces procédés multi-étapes permettent d'obtenir des feuillets de graphène dont la plus grande dimension n'excède guère quelques centaines de nanomètres (figure 2.4.a).

1.3. Propriétés optiques et électriques

Transmittance des feuillets de graphène

L'absorbance théorique d'un feuillet de graphène est de 2,3 % (pour une longueur d'onde de 550 nm).^{6, 30} Par ailleurs, le graphène ne réfléchissant qu'une portion infime de la lumière incidente dans le domaine du visible (< 0.1 %),³¹ l'évolution de l'absorption en fonction du nombre de couches de graphène superposées est linéaire.

L'absorbance des feuillets obtenus par exfoliation mécanique du graphène est exactement de 2.3 % par monocouche, l'absorbance totale évoluant linéairement avec le nombre de couches (figure 2.5.a).³¹ Le graphène obtenu par procédés CVD présente une transmittance de 97.4 % (à 550 nm) pour une monocouche.¹¹ Comme on peut le voir figure 2.5.b la transmittance décroît à nouveau régulièrement lorsque le nombre de couches augmente.

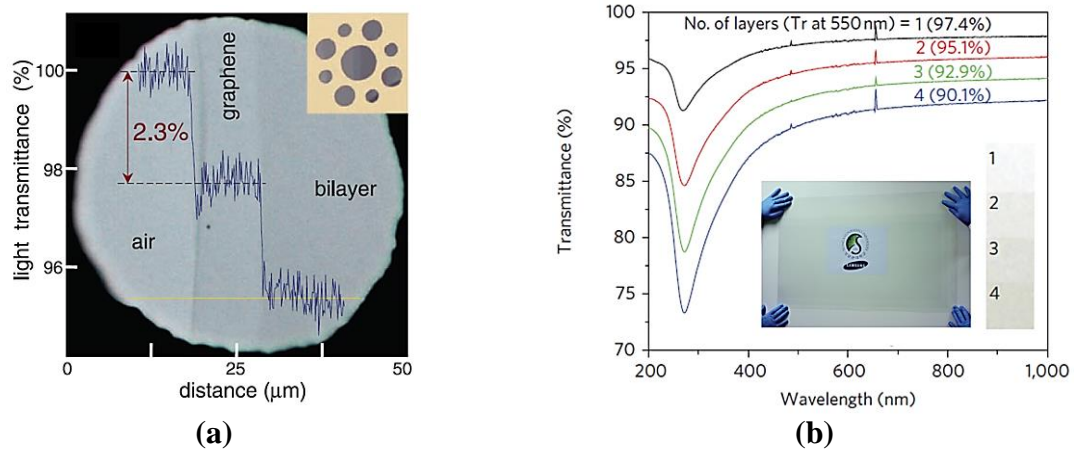


Figure 2.5 - Propriétés optiques des films de graphène. (a) Différence de transmittance entre des zones mono et bicouches de graphène exfolié mécaniquement.³¹ (b) Spectre UV-Visible de films de graphène obtenus par CVD sur plaque de cuivre et transférés sur substrats de quartz. Insert : Film réalisé sur substrat de PET (Polyéthylène Téréphtalate).¹¹

Résistance des feuillets de graphène

La résistance des feuillets de graphène dépend de la morphologie et de la qualité du cristal considéré, autrement dit, des voies de synthèse et de transfert utilisées. Dans cette partie, nous mettons l'accent sur les valeurs de résistances obtenues dans le cas de synthèse de films de haute qualité par CVD. La méthode de transfert dite « roll-to-roll » (figure 2.2) prise pour exemple ici permet ainsi de déposer sur surfaces des feuillets de graphène ayant une résistance de 275 Ω/sq (figure 2.6).¹¹

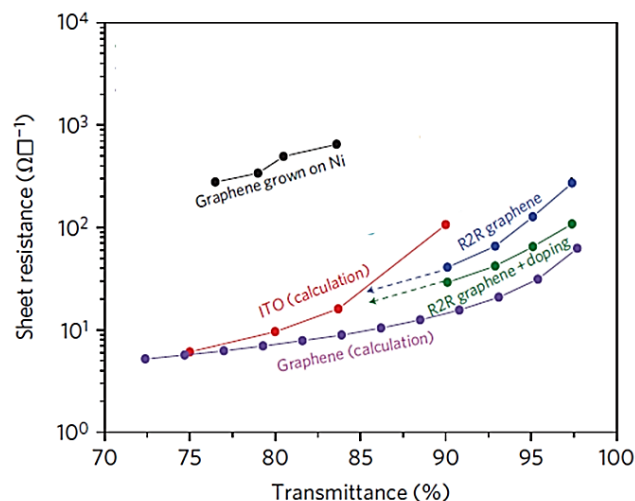


Figure 2.6 - Comparaison des propriétés optiques et électriques d'électrodes réalisées par croissance CVD et d'électrodes modèles.¹¹

En termes de performances obtenues, la croissance CVD se révèle être particulièrement efficace pour la réalisation d'électrodes transparentes puisque, comme on peut le voir sur la figure 2.6, la résistance des films obtenus se rapproche de celle théoriquement attendue pour des films de feuillets de graphène superposés.

Cependant, le procédé même menant au transfert de films de graphène par gravure du cuivre (figure 2.2) ne peut être réservé qu'à l'intégration de ces feuillets dans des dispositifs à haute valeur ajoutée (l'enchaînement d'étapes de transfert est long et coûteux et des quantités importantes de métal doivent être gravées par des procédés peu transposables à très grande échelle). Ainsi, sans remettre en cause l'efficacité de cette approche pour synthétiser des électrodes performantes sur de grandes surfaces, il est nécessaire d'envisager d'autres pistes afin d'obtenir du graphène en grande quantité et à moindre coût pour des applications massivement distribuées (photovoltaïque, éclairage, réseaux de capteurs, etc.).

1.4. Films de graphène exfolié et limitations

Contrairement à la synthèse CVD, l'exfoliation du graphite nourrit de nombreux espoirs pour obtenir une source abondante de graphène accessible par une très large communauté. Nous proposons ici de présenter les défis liés à cette approche notamment au travers de la réalisation de films transparents et conducteurs.

La réalisation de films de graphène exfolié implique la prise en compte de deux paramètres cruciaux : la taille des feuillets et la qualité de leur dispersion. De nombreuses électrodes ont été réalisées à partir de suspensions de feuillets de graphène en solution. Un bref aperçu des résultats les plus significatifs se trouve sur la figure 2.7 avec des résistances proches de la centaine de $\text{k}\Omega/\text{sq}$ pour des transmittances de 90 %.

La comparaison des résultats présentés figure 2.6 et figure 2.7 est sans équivoque, les films réalisés avec du graphène exfolié sont environ 1000 fois plus résistifs que les films obtenus par CVD pour une même transmittance. Cette différence peut s'expliquer par le nombre important de jonctions inter-feuillets au sein des films de graphène exfoliés au contraire des films synthétisés par CVD qui n'ont aucune jonction dans le plan.

Le rôle déterminant du nombre de jonctions au sein des films de nano-objets a d'ailleurs été évoqué au chapitre 1, lors de la réalisation des films de NTCs. La superposition des résultats obtenus précédemment dans le cadre de l'assemblage des NTCs montrent d'ailleurs que les films de NTCs préparés par notre méthode de transfert sont plus conducteurs que les films de graphène exfoliés pour des propriétés optiques similaires (figure 2.7).

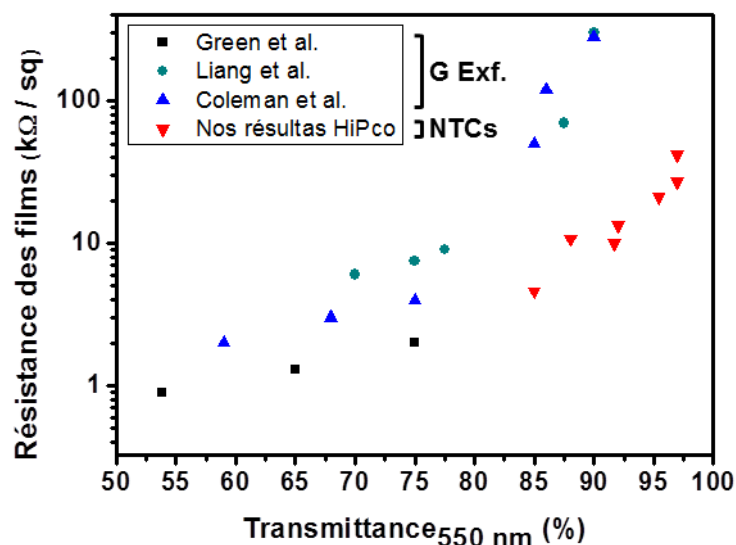


Figure 2.7 - Comparaison des performances optiques et électriques entre les électrodes à base de graphène exfolié en phase liquide (G Exf. - travaux de Green³², Liang³³ et Coleman³⁴) et les électrodes à base de NTCs présentées au chapitre 1.

L'inconvénient majeur lié à l'utilisation de ces feuillets pour former des électrodes transparentes ne vient donc pas tant des propriétés électriques ou optiques des feuillets exfoliés et triés mais de leur trop faible taille ($< 1 \mu\text{m}^2$ en moyenne).

2. Synthèse, structure et propriétés du graphène oxydé : Etat de l'art

Cette partie traite du graphène sous sa forme oxydée, autrement dit de feuillets de carbone monocouches fonctionnalisés par différents groupements oxygénés. Cette fonctionnalisation du graphite permet d'exfolier aisément le graphite oxydé en milieu aqueux. Les procédures de sonication permettent de préparer des feuillets de GO hydrophiles tandis que des exfoliations plus douces mènent à l'obtention de grands feuillets de GO amphiphiles.

2.1. Synthèses du graphite oxydé

L'histoire du GO s'étale sur une période de plus de 150 ans. En 1859 le chimiste Benjamin Collins Brodie s'intéresse à la réactivité du graphite et, dans l'une de ses réactions, il ajoute du chlorate de potassium (KClO_3) à une suspension de graphite dans le l'acide nitrique fumant (HNO_3).³⁵ Le matériau obtenu après cette étape a une masse plus grande et est composé de carbone (C), d'hydrogène (H) et d'oxygène (O). L'oxydation du matériau par cette voie atteint un seuil après 4 étapes et la composition en C : H : O est alors environ de 61 : 2 : 37. Près de 40 ans après la découverte de Brodie, une autre méthode d'oxydation du graphite voit le jour : la méthode de Staudenmaier.³⁶ La procédure n'est pas fondamentalement différente de celle de Brodie, on peut tout de même souligner l'utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'une plus grande quantité de chlorate de potassium. Le matériau résultant n'est guère différent de celui préparé par Brodie avec un ratio C/ O proche de 2. Il faut à nouveau attendre 60 ans avant de voir naître une autre méthode, celle de Hummers et Offeman.³⁷ Cette méthode utilise du permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique concentré comme réactifs. Cette approche se distingue de celle de Brodie notamment au niveau des réactifs et de la durée de la réaction. De plus, la méthode d'Hummers nécessite une étape d'élimination des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène.

Ces trois méthodes représentent les trois principales voies à partir desquelles d'autres protocoles ont été établis ces dernières années par légères modifications des protocoles initiaux. Un bref résumé est proposé dans le tableau 2.1.

	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Hummers modifié
Année	1859	1898	1958	2004
Réactifs	KClO ₃ et HNO ₃	KClO ₃ (ou NaClO ₃), HNO ₃ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ et H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ et H ₂ SO ₄
C : O	2.16 2.28	Non communiqué 1.85	2.25 2.17	1.8
Temps de réaction	3-4 jours 10 h	1-2 jours 10 jours	≈ 2 h 9-10 h	≈ 5 jours
Distance interplans (Å)	5.9	6.2	6.7	8.3

Tableau 2.1 - Différentes méthodes d'oxydation du graphite.³⁸

L'utilisation d'oxydants différents va inévitablement engendrer des réactions différentes sur le graphite. Cependant, l'analyse des mécanismes s'avèrent extrêmement complexe, la structure finale dépendant des réactifs, des conditions de réactions mais également de la source de graphite utilisée. Malgré le manque d'information actuel concernant la réactivité de ces mélanges sur le graphite nous pouvons tout de même mentionner quelques comportements bien connus des réactifs utilisés.

Le chlorate de potassium est connu pour être un fort oxydant et l'acide nitrique est bien connu pour sa capacité à réagir avec des surfaces carbonées aromatiques tels que les nanotubes de carbone.³⁹ Cette réaction s'accompagne de dégagement gazeux (oxyde d'azote : NO₂ et/ou N₂O₄ - vapeurs brunes déjà observées par Brodie) et entraîne la formation de groupements oxygénés de types carboxyles, lactones et cétones.

Le permanganate utilisé dans l'approche de Hummers est connu pour être un oxydant mais sa réactivité est faible comparée à celle de l'heptoxyde de dimanganèse généré au contact de l'acide sulfurique (schéma réactionnel 2.1).⁴⁰

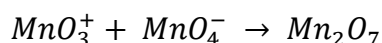
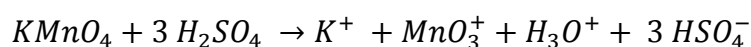


Schéma réactionnel 2.1 - Formation de l'heptoxyde de dimanganèse, acteur majeur de la réaction d'Hummers.⁴⁰

2.2. Synthèses du graphène oxydé

Une fois le graphite oxydé synthétisé il est encore nécessaire d'exfolier ce matériau afin d'obtenir les feuillets de GO. Cette étape d'exfoliation peut se faire de diverses façons. La

méthode historique et la plus répandue consiste à soniquer ce graphite oxydé dans un solvant mais d'autres méthodes sont également utilisées.

Sonication du graphite oxydé dans un solvant

L'exfoliation du graphite oxydé peut se faire en milieu aqueux, cette exfoliation étant alors favorisée par la présence de groupements oxygénés et par l'augmentation de la distance entre les plans au sein du graphite oxydé. Cependant, certaines applications vont requérir l'utilisation de solvants organiques.⁴¹ L'exfoliation en milieu organique peut être réalisée par fonctionnalisation covalente (utilisation de l'isocyanate pour réduire le nombre de liaisons hydrogène⁴²) ou non covalente (utilisation du bromure de didodecyldiméthylammonium, molécule tensioactive déjà utilisée pour la dispersion des NTCs).⁴³ L'exfoliation peut également être effectuée par sonication du graphite oxydé dans des solvants tels que le DMF, la NMP, le tétrahydrofurane ou encore l'éthylène glycol en utilisant directement les ultrasons pour exfolier le graphite oxydé.⁴⁴ Par ces voies, des suspensions stables peuvent être obtenues ayant des concentrations de l'ordre d'1 mg/mL. Les concentrations obtenues par sonication en milieux aqueux peuvent quant à elles atteindre 7 mg/mL.⁴⁵ Le point commun entre les exfoliations en milieu organiques et aqueux réside dans l'obtention de feuillets monocouches d'environ 1 μm sur la plus grande dimension.

Méthodes douces d'exfoliation dans un solvant

La cavitation utilisée lors de l'exfoliation par sonication est certes très efficace pour obtenir des monocouches mais la taille des feuillets exfoliés est relativement faible. D'autres voies ont donc émergé consistant cette fois à exfolier le graphite oxydé par des moyens plus « doux ». L'une des possibilités repose sur l'agitation mécanique induite au sein de la solution permettant notamment de mieux conserver la dimension des feuillets engagés. L'un des exemples les plus significatifs repose sur l'utilisation de graphite d'environ 300 μm sur la plus grande dimension qui, après oxydation et agitation mécanique, entraîne la formation de feuillets de GO d'environ 100 μm de moyenne sur la plus grande dimension (certains étant même de 200 μm).⁴⁶ Cette évolution vers des possibilités d'exfoliation plus douces est très récente et de nombreux travaux reposent encore sur l'exfoliation induite par sonication du graphite oxydé.

Exfoliation thermique

Il est important de mentionner que l'exfoliation du graphite oxydé peut également se faire par voie thermique. La décomposition des groupements oxygénés et la production de gaz associée lors du chauffage du graphite oxydé permettent d'augmenter la pression entre les feuillets. Si cette pression est plus forte que les interactions de van der Waals, alors l'exfoliation est effective. Par cette approche l'obtention de feuillets monocouches est certes plus rapide que par la voie liquide mais les feuillets obtenus ne sont plus des feuillets de GO, puisque réduits par les hautes températures utilisées. Cette étape ne permet donc pas, à proprement parler, de synthétiser du GO mais d'exfolier du graphite oxydé pour obtenir directement du « graphène oxydé réduit » (noté rGO par la suite).^{47, 48} Une autre approche, à basse température (200°C) et sous ultravide, a également été développée afin d'exfolier le graphite oxydé.⁴⁹ Ces deux approches sont brièvement présentées figure 2.8.

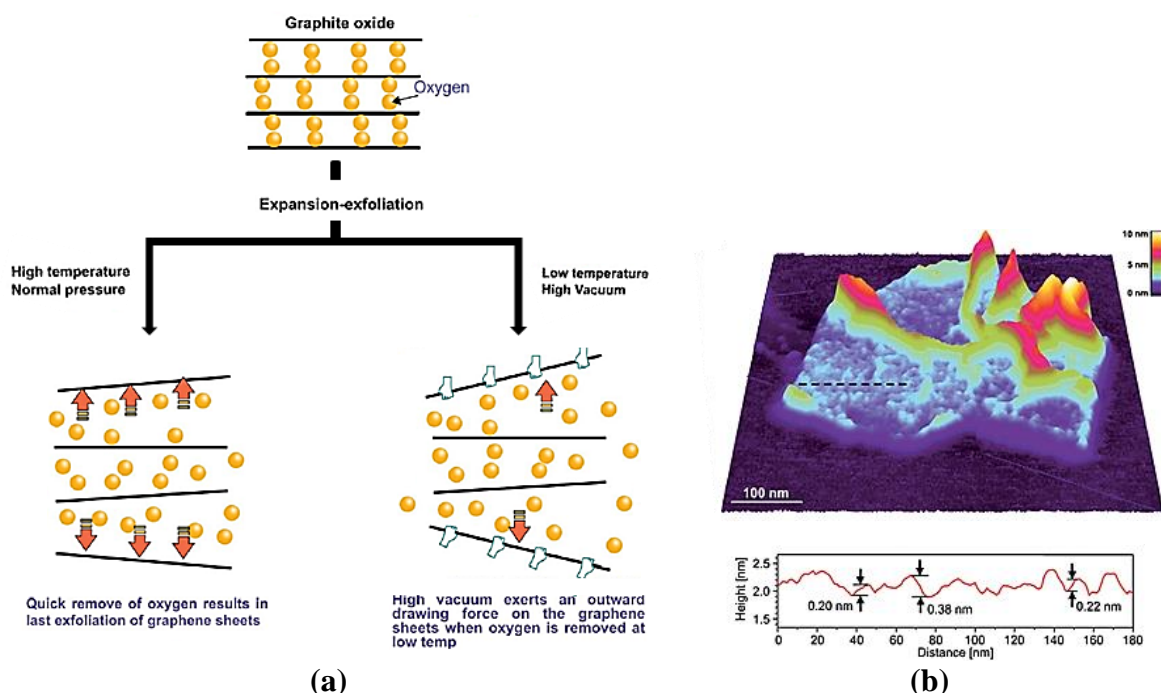


Figure 2.8 - Différentes voies d'exfoliation du graphite oxydé. (a) Schéma représentant l'exfoliation à haute température et à pression atmosphérique (flèche de gauche) et à basse température (200°C) sous ultravide (flèche de droite).⁴⁹ (b) Exfoliation thermique du graphite oxydé menant à l'obtention de feuillets réduits et froissés.⁴⁷

La figure 2.8.b présente un des résultats obtenus par exfoliation thermique du graphite oxydé à haute température. Comme on peut le constater, les feuillets obtenus sont petits (quelques centaines de nanomètres sur la plus grande dimension) et loin d'être plans.

2.3. Structure chimique du graphène oxydé

La structure précise des feuillets de GO est sujette à de nombreux débats. A l'heure actuelle, malgré des avancées significatives, il est encore difficile de dire avec précision quelle est la structure des feuillets de GO obtenus.

La première tentative d'explication remonte à 1940, la structure proposée par Hofmann et Holst consiste en un feuillet de graphène fonctionnalisé de part et d'autre par des groupements époxydes (figure 2.9.a).⁵⁰ L'introduction des groupements hydroxyles dans un modèle remonte à 1946 lors de l'établissement du modèle de Ruess (figure 2.9.b).⁵¹

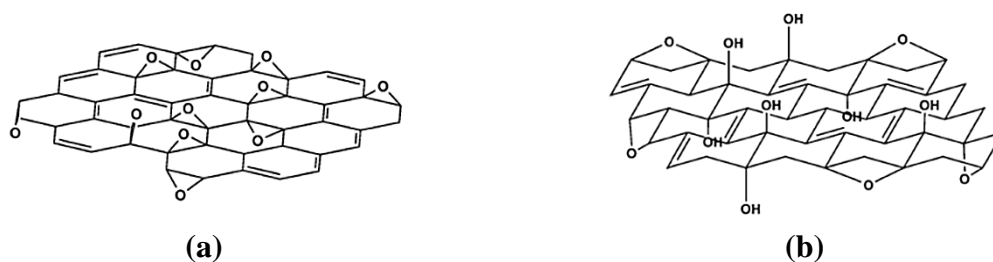


Figure 2.9 - Différents modèles structuraux proposés pour le GO. (a) Modèle d'Hofmann, (b) Modèle de Ruess.^{52, 53}

En 1969, Scholz et Boehm ont proposé une structure complexe du GO dépourvue de fonctions époxydes (figure 2.10.a).⁵⁴ Cette absence des groupements époxydes se retrouve également dans le modèle de Nakajima-Matsuo (figure 2.10.b).⁵⁵

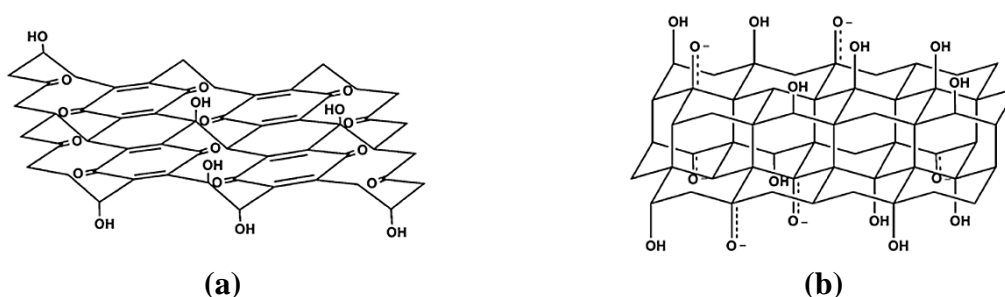


Figure 2.10 - Différents modèles structuraux proposés pour le GO. (a) Modèle de Scholz-Boehm, (b) Modèle de Nakajima-Matsuo.^{52, 53}

Le modèle le plus récent et certainement le plus répandu est celui établi par Lerf et Klinowski suite aux premières analyses du GO réalisées par résonance magnétique nucléaire.⁵⁶ En faisant réagir le GO dans diverses conditions, ces travaux ont permis d'établir que les fonctions oxygénées dominantes à la surface des feuillets sont des alcools tertiaires et des éthers, notamment des époxydes (1,2-ethers). Ces travaux ont également fait état de la présence de doubles liaisons carbonées aromatiques et conjuguées

(figure 2.11.a). Une révision de ce modèle a été proposée en incorporant certaines données obtenues par spectroscopie infrarouge lors d'études précédentes.^{54, 57} Ainsi, un autre modèle est apparu prenant en compte la présence des fonctions acides carboxyliques et autres cétones même si elles sont en périphérie des feuillets et peu nombreuses (figure 2.11.b).

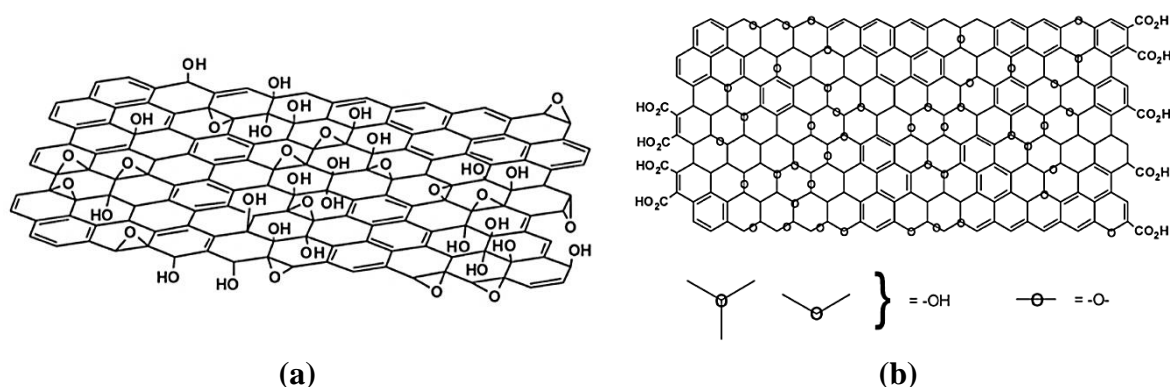


Figure 2.11 - Différentes variantes du modèle de Lerf-Klinowski proposées pour le GO (a) sans fonctions acides carboxyliques^{53, 58} et (b) avec des acides carboxyliques sur le bord des feuillets.^{53, 56}

Ce modèle ne cesse d'évoluer, des études récentes mettent en évidence la présence de groupements lactones en périphérie des feuillets ou encore de fonctions esters (figure 2.12.a).⁵⁹

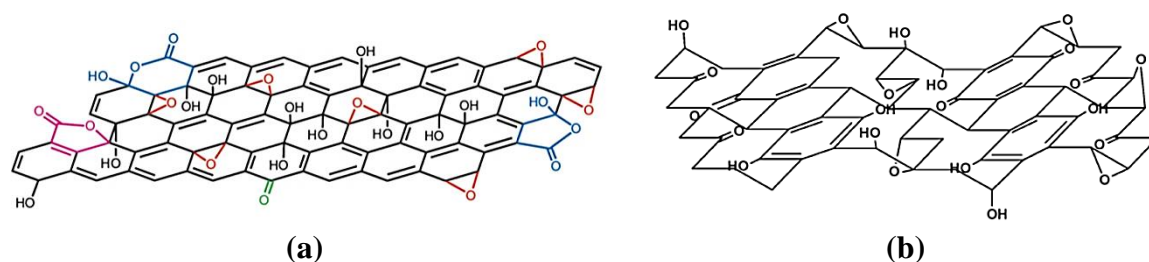


Figure 2.12 - Différents modèles structuraux proposés pour le GO. (a) Modèle mettant en avant la présence de fonctions lactones (bleues), ester (rose); hydroxyles (noires), époxydes (rouges) et cétone (verte).⁵⁹ (b) Modèle proposé par Dékány.^{52, 53}

Le modèle de Lerf-Klinowski est certes le plus répandu mais il est important de souligner qu'il ne fait pas l'unanimité dans la communauté scientifique du GO. Ainsi, le modèle de Dékány établi en 2006 est fondamentalement différent, se rapprochant davantage des modèles de Ruess et Scholz-Boehm par la répétition des motifs mais également par la « nouvelle » absence des acides carboxyliques.⁵²

Les images obtenues récemment en TEM (*Transmission Electron Microscopy*) vont vers une structure du GO plus proche de la structure de Lerf-Klinowski, mettant en avant la

présence de zones intactes d'atomes de carbone sp^2 côtoyant de vastes zones oxydées (figure 2.13).⁶⁰ Cette étude met également en évidence la présence de nano-trous à la surface des feuillets.

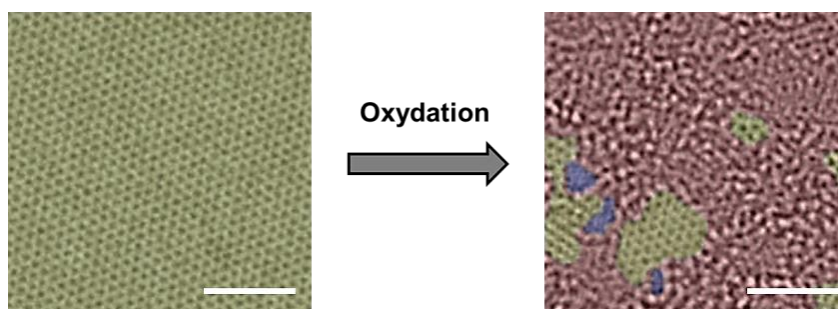


Figure 2.13 - Images TEM obtenues par analyse de graphène (à gauche) et de GO (à droite). Les trous sont indiqués en bleu, les zones de carbones sp^2 en vert et les zones contenant des groupements oxygénés en rouge.⁶⁰

Tout comme Lerf à son époque, de nouveaux outils peuvent permettre d'affiner les modèles. Les prédictions théoriques issues de simulations numériques représentent ces outils puisqu'elles permettent d'étudier, sous un nouvel angle, la structure du GO. Un premier pas dans ce sens a été effectué par Dimiev, permettant d'envisager le GO comme un matériau ne comportant plus uniquement les groupements oxygénés résultants de l'étape d'oxydation mais des groupements capables d'évoluer et de se transformer en fonction de l'environnement dans lequel se trouve le GO.⁶¹ Une étude récente fait également état de la métastabilité structurale et chimique des films de GO à température ambiante, allant vers une réduction partielle dans un temps de relaxation d'environ 35 jours.⁶² Comme le montre la figure 2.14.a, les spectres obtenus par XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) mettent clairement en évidence une évolution des pics associés aux liaisons carbone-carbone (P_G) et carbone-oxygène (P_{GO}) tendant vers une diminution du pic associé aux groupements oxygénés avec le temps. Nous reviendrons en partie 3 sur l'analyse des spectres XPS. Cette diminution des groupements oxygénés s'explique notamment par la conversion des groupements époxydes en groupements hydroxyles. Cette conversion peut également entraîner la formation d'eau physisorbée sur la surface par réaction avec les liaisons C-H voisines. Les niveaux d'énergies impliqués dans de telles réactions sont calculés par DFT (*Density Functional Theory*) et représentés figure 2.14.b.

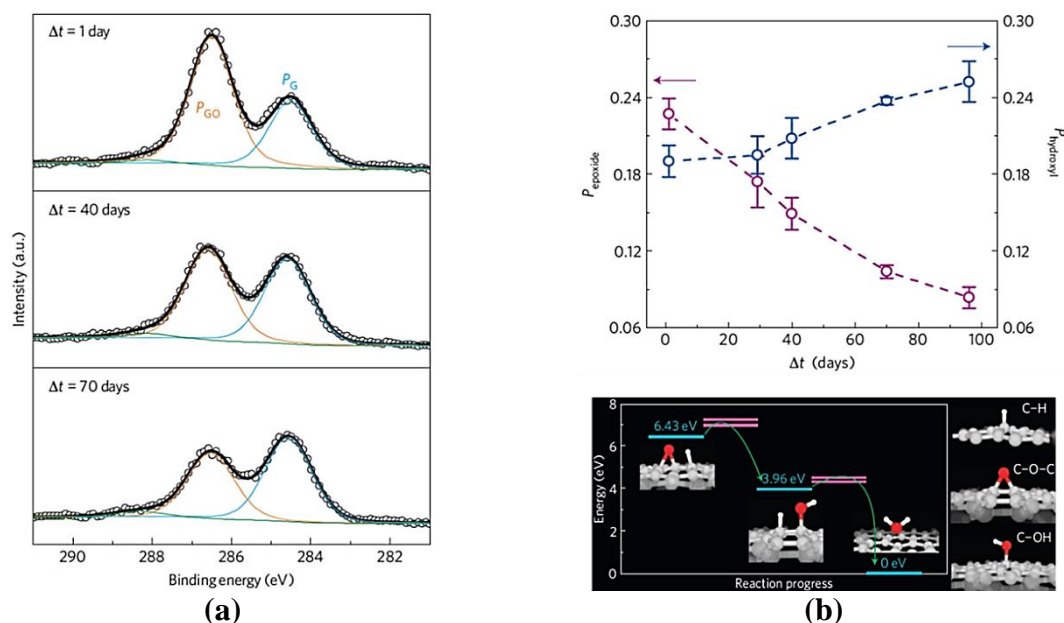


Figure 2.14 - Evolution à température ambiante des films de GO. (a) Spectre XPS C1s d'un film de GO multicouches à différents temps de vieillissement. Les données brutes sont représentées par des cercles tandis que les pics sont déconvolués en trois types : le tracé bleu (P_G) est associé aux liaisons C-C, le tracé orange aux liaisons C-O (époxydes et hydroxyles) et le tracé vert aux fonctions carbonyles. La courbe noire correspond à la somme de ces pics. (b) Evolution de la fraction de fonctions époxydes (points violets) et hydroxyles (points bleus) en fonction du temps de vieillissement (haut) et diagramme d'énergie obtenu par DFT montrant l'influence des liaisons C-H dans la conversion d'une fonction époxyde en molécule d'eau physisorbée à la surface du film.⁶²

Ces études ne font que confirmer toute la complexité et la difficulté d'une étude complète et précise sur la présence et la répartition des groupements oxygénés à la surface du GO. Afin d'établir une structure raisonnable pour les discussions qui vont suivre, nous proposons d'utiliser la structure suivante se rapprochant du modèle de Lerf-Klinowski (figure 2.15). Cette structure fait apparaître : *i*) des zones d'arrangement sp^2 localement préservées, *ii*) des trous dans la matrice carbonée et *iii*) les principaux groupements oxygénés considérés dans la littérature, à savoir les groupements époxydes, hydroxyles, carboxyles et carbonyles.

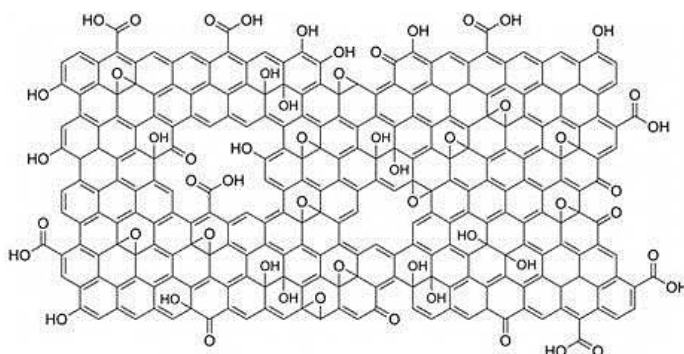


Figure 2.15 - Modèle structural du GO adopté dans le cadre de cette thèse.

2.4. Graphène oxydé et caractères amphiphiles

Comme Brodie l'avait observé, le graphite oxydé est soluble dans l'eau.³⁵ De cette étude et des nombreuses suspensions stables de GO réalisées par la suite, une vision commune faisant du GO un nano-objet hydrophile avait été établie. Cependant, sur le plan même de graphène initialement hydrophobe subsiste après oxydation une structure carbonée hydrophobe. Ainsi, la conclusion initiale attribuant au GO un caractère exclusivement hydrophile se doit d'être nuancée.

Les travaux de Jaemyung Kim et Laura J. Cote sur l'assemblage des feuillets de GO aux interfaces font références dans le domaine.^{63, 64} Différentes interfaces sont considérées dans le cadre de leur étude : les interfaces huile/eau et eau/air.

L'étude des interfaces huile/eau révèle les propriétés amphiphiles des grands feuillets de GO par la formation d'émulsion au sein d'un mélange toluène/eau. Une passerelle évidente est donc établie avec les émulsions étudiées dans la littérature à partir de suspensions colloïdales.⁶⁵ Les gouttelettes formées ici ont certes un diamètre plus grand mais cette caractéristique s'explique simplement par l'utilisation de nano-objets, les feuillets de GO, aux dimensions importantes (de quelques centaines de micromètres carrés). La stabilité de ces émulsions en fonction du pH a également été évaluée. En effet, l'influence de la dimension des feuillets sur le caractère amphiphile obtenu est directement liée au nombre de groupements carboxyles. Or, ces groupements évoluent en fonction du pH puisque un pH basique va favoriser leur déprotonation. Ainsi, à pH 10, aucune émulsion n'est observée, les phases aqueuse et organique étant bien séparées. Au fur et à mesure que le pH diminue, des gouttelettes commencent à se former et le volume de l'émulsion augmente jusqu'à atteindre un maximum à pH 2. Le retour à pH basique entraîne une disparition de l'émulsion par le retour en phase aqueuse des feuillets de GO.

L'autre volet de leur étude concerne les propriétés du GO aux interfaces eau/air. A partir d'une solution donnée contenant des grands feuillets ($> 5 \mu\text{m}$ sur la plus grande dimension) et des petits feuillets ($< 1 \mu\text{m}$ sur la plus grande dimension) trois dépôts sont réalisés *i)* par dépôt d'une goutte de solution (*drop casting*) sur une surface de silicium, *ii)* par prélèvement de la couche flottante à l'interface eau/air (dispositif de Langmuir Blodgett) et *iii)* par trempage d'un substrat de silicium en dehors des barrières (*i.e.* en dehors de la zone de compression des feuillets à l'interface). Le dépôt réalisé par *drop casting* indique la coexistence en solution de grands et de petits feuillets (figure 2.16.a). Une fois déposés à la surface eau/air de la cuve de Langmuir on observe alors que les petits feuillets vont se mettre en suspension dans le volume liquide tandis que les grands feuillets vont rester à l'interface eau/air (figure 2.16.b).

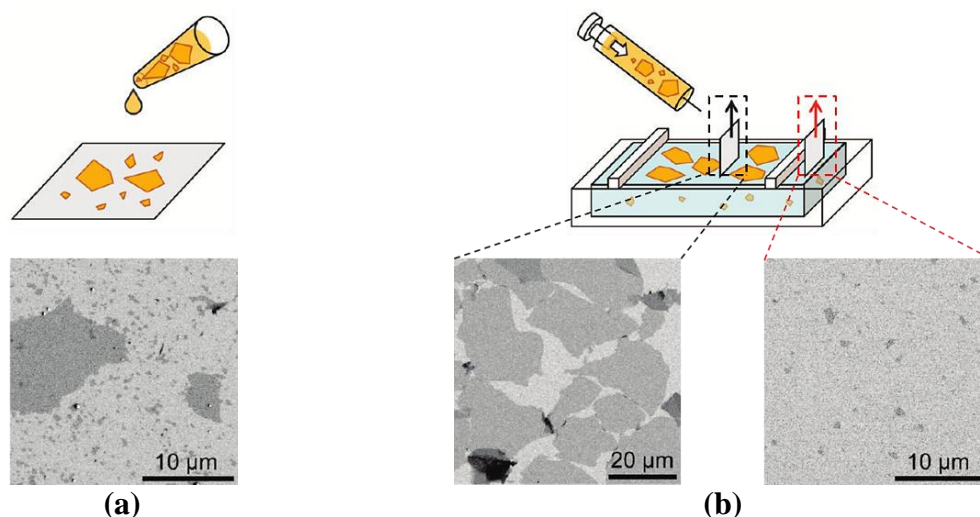


Figure 2.16 - Propriétés amphiphiles et taille des feuillets. (a) Dépôt de la solution originelle obtenu par drop casting sur substrat de silicium montrant la présence de feuillets de différentes tailles. (b) Lors de l'utilisation d'une cuve de Langmuir on observe que le dépôt réalisé à l'interface eau/air est composé de grands feuillets, les plus petits étant dans le volume liquide.⁶³

Cette séparation entre petits et grands feuillets de GO à l'interface eau/air s'explique par une différence importante de leurs propriétés. En effet, du fait d'une densité de charges importante liée aux groupements carboxyles, les petits feuillets de GO sont davantage hydrophiles que les grands. Ainsi, l'interface eau/air peut être utilisée : *i*) pour séparer grands et petits feuillets et *ii*) pour assembler des grands feuillets de GO.^{63, 66}

3. Caractérisation et propriétés des feuillets synthétisés

3.1. Procédures de synthèse

Nos travaux liés à la synthèse du GO se sont organisés en deux temps. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'exfoliation d'une source commerciale de graphite oxydé. Par la suite, nous avons réalisé nos propres oxydations dans le but d'obtenir de plus grands feuillets.

Exfoliation d'une source commerciale de graphite oxydé

Le graphite oxydé provient de l'entreprise *Sinocarbon Materials Technology Co., Ltd.* La poudre reçue est extrêmement polydisperse puisque la taille, sur la plus grande longueur, des plaques de graphite oxydé est comprise entre 20 et 200 μm (figure 2.17.a).

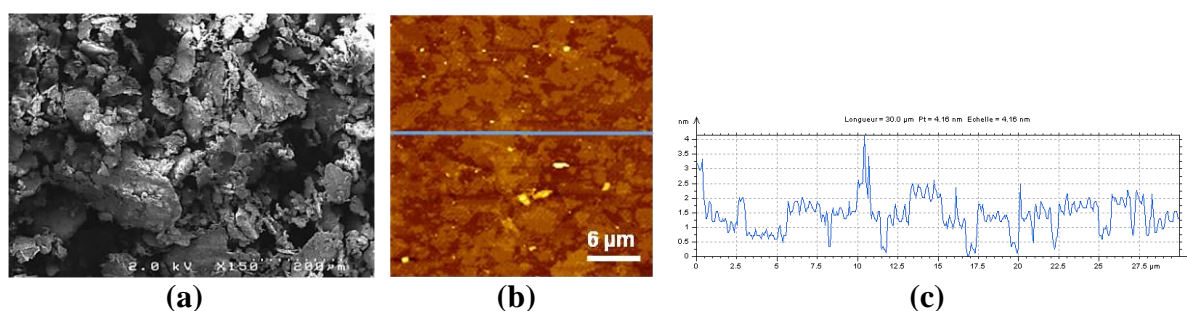


Figure 2.17 - Du graphite oxydé au graphène oxydé. (a) Image MEB de la poudre de graphite oxydé considérée. (b-c) Image AFM et extraction de profil réalisées montrant la présence de feuillets de GO de 1.5 nm d'épaisseur mais également de feuillets non exfoliés après sonication.

Différents tests d'exfoliation ont été réalisés. Les plus efficaces afin d'obtenir des suspensions de feuillets monocouches à partir de cette poudre de graphite oxydé reposent sur l'exfoliation par sonication dans un bain à ultrasons de 60 W. Suite à cette exfoliation les suspensions obtenues sont majoritairement composées de feuillets de GO (1,5 nm de hauteur - figures 2.17.b-c) de différentes tailles mais également de graphite oxydé. La procédure complète menant à l'obtention d'une suspension monodisperse de feuillets de GO se trouve en annexe. Ces feuillets de GO seront par la suite nommés GO1.

Synthèse du graphène oxydé

Afin d'avoir un meilleur contrôle sur les dimensions de nos feuillets nous avons décidé de travailler directement sur l'oxydation du graphite. Le graphite considéré ici est acheté chez *Qingdao Xinghe Graphite Co., Ltd.* et présente des domaines cristallins dont la plus

grande dimension est comprise entre 150 et 300 μm . Différentes conditions d'oxydation ont été testées mais, dans la suite de cette thèse, nous considérons le GO résultant de l'oxydation du graphite par une méthode de Hummers modifiée (voir partie expérimentale - annexe). Ces feuillets de GO seront par la suite nommés GO2.

Notre approche ici ne se distingue pas tant par l'étape d'oxydation que par celle de l'exfoliation. Comme cela est rapporté dans la littérature et comme nous l'avons constaté dans le cas de la synthèse du GO1, l'étape de sonication entraîne une diminution considérable de la taille des feuillets. Il est donc question ici de trouver une alternative plus douce à cette exfoliation mécanique.

Après synthèse du GO la présence de groupements carboxylates génère des répulsions stériques entre feuillets de GO, empêchant ainsi leur agglomération en milieu aqueux. Or, le ratio entre groupements oxygénés sur les bords et groupements oxygénés sur le plan de graphène augmente lorsque la taille des feuillets diminue. Ainsi, pour un pH donné, la solubilité des petits feuillets en milieu aqueux sera plus grande que celle des grands (leur densité de charge étant plus importante). A la fin de l'étape d'oxydation, le milieu réactionnel est à pH acide (pH 1). L'ensemble des feuillets se retrouve donc aggloméré. A partir de ce mélange, nous avons cherché à ajuster trois étapes déterminantes et interdépendantes : *i*) l'élimination du surnageant et ajout d'eau au milieu afin de favoriser la déprotonation des acides carboxyliques, *ii*) l'utilisation d'un vortex pour exfolier mécaniquement le graphite oxydé et homogénéiser le milieu avec l'eau insérée et *iii*) l'utilisation de la centrifugation afin de séparer les surnageants, composés de très petits feuillets et les phases contenant de grands feuillets de GO encore agglomérés. Ces étapes étant reproduites plusieurs fois (4 cycles) afin d'exfolier mécaniquement les grands feuillets tout en favorisant une élimination des plus petits lors de l'étape de centrifugation.

Cependant, l'intérêt de cette approche pour simultanément exfolier et trier les feuillets est limité par l'ajout de molécules d'eau. En effet, la présence de ces dernières va progressivement entraîner la formation d'un gel en partie dû à l'établissement de liaisons hydrogènes dans une suspension concentrée (4 mg/mL) en feuillets de GO (figure 2.18.a). Au-delà de ces liaisons hydrogène on ne peut d'ailleurs pas négliger les influences des interactions de type π - π entre les feuillets de GO obtenus.⁶⁷ Comme on peut le voir figure 2.18.b, un « tourbillon » de GO va finir par être immobilisé au sein même de la suspension après le quatrième cycle d'élimination du surnageant et de remise en suspension à l'aide du vortex. La structure gélifiée obtenue correspond à la formation d'un cristal liquide qui est à présent étudié par le LEM dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Pr. Scalia à SNU (Seoul National University).

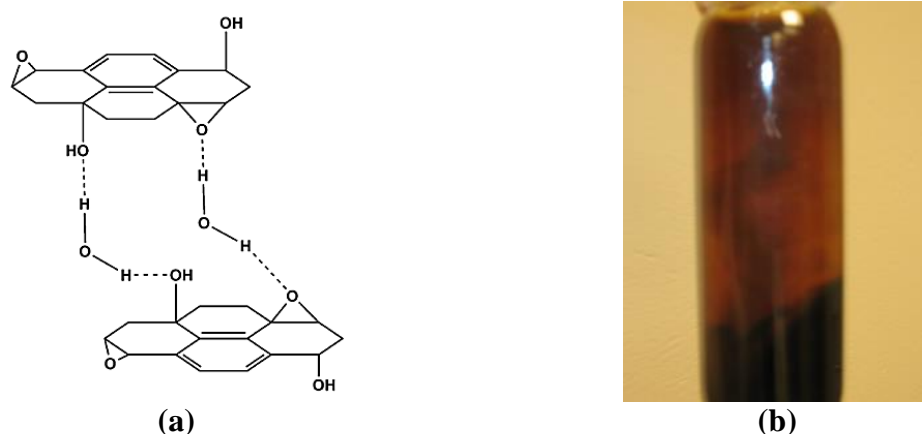


Figure 2.18 - Formation d'un gel de GO. (a) Liaisons hydrogènes s'installant entre les feuillets.⁵³ (b) Formation d'un vortex de GO lors du traitement post-synthèse.

L'analyse de la suspension obtenue permet de constater la présence de feuillets parfaitement exfoliés de 1.3 nm d'épaisseur et dont l'aire peut atteindre quelques milliers de μm^2 (voir partie 3).

3.2. Caractérisation des feuillets synthétisés

3.2.1. Analyses effectuées

Analyses par AFM

Les analyses par AFM permettent de confirmer l'obtention exclusive de monocouches de GO dans le gel et donc l'efficacité du protocole d'exfoliation établi. L'épaisseur mesurée dans la littérature est comprise entre 1 et 2 nm en fonction des conditions d'oxydation utilisées et du substrat sur lequel les feuillets sont déposés.⁶⁸ Dans notre cas, les feuillets GO1 et GO2 sont effectivement monocouches avec une épaisseur mesurée sur surface de silicium oxydé hydrophile ($\theta = 35^\circ$) respectivement de 1.5 nm et 1.3 nm (figure 2.19). Les images AFM permettent également de déterminer localement si les feuillets ont été froissés ou pliés.

L'AFM donne donc accès à la morphologie locale d'un film réalisé. Une évaluation à plus grande échelle (et permettant donc une analyse statistique), mais sans indication d'épaisseur est possible par MEB. Nous reviendrons sur ce point lors de la réalisation des films (partie 4).

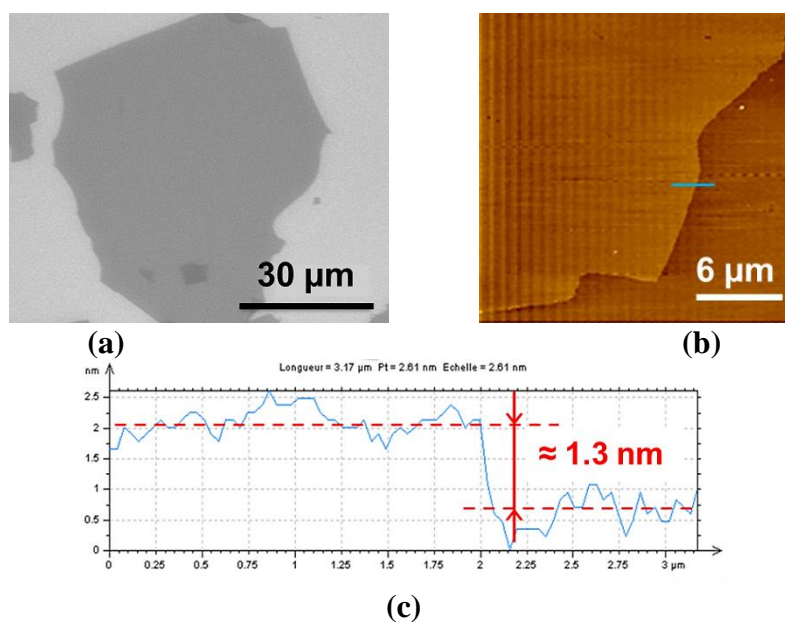


Figure 2.19 - Grands feuillets de GO exfoliés dans le surnageant observés par (a) MEB et (b-c) AFM.

Analyses par spectroscopie Raman

Les spectres Raman obtenus dans la littérature lors de l'analyse de GO font état de trois pics, *i*) le pic D, vers 1360 cm^{-1} , correspondant aux défauts structuraux, *ii*) le pic G, vers 1600 cm^{-1} , correspondant aux domaines graphitiques et *iii*) un large pic à l'intensité relativement faible et s'étendant entre 2500 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} .

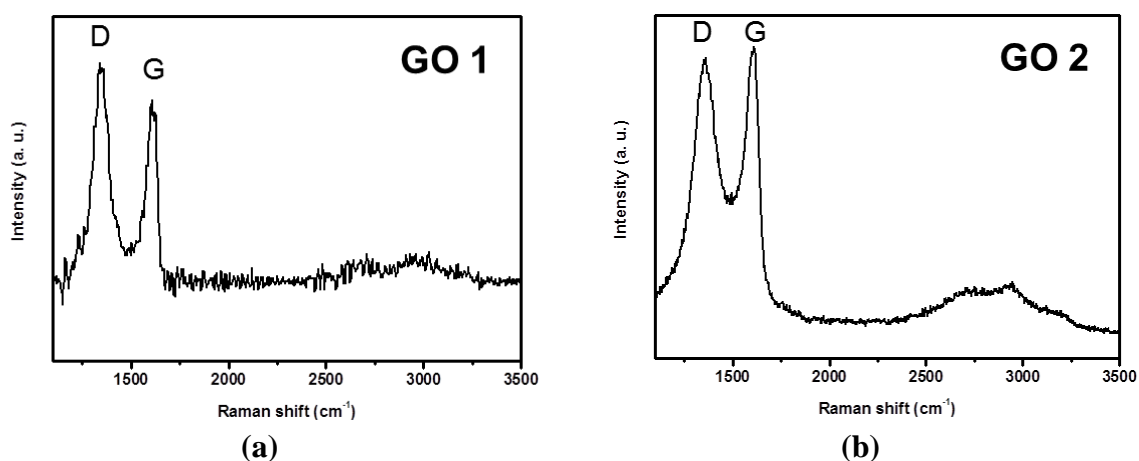


Figure 2.20 - Analyses Raman effectuées sur les films de (a) petits feuillets (GO1) et (b) grands feuillets (GO2)

Ces pics se retrouvent dans les spectres Raman de GO1 et de GO2 obtenus (figure 2.20). On peut cependant noter que le pic D est légèrement plus important que le pic G pour GO1 avec un ratio I_D/I_G de 1.28 tandis que ce même ratio est de 0.97 dans le cas de

GO2. Cette différence témoigne de feuillets de GO1 avec davantage de défauts. Ces défauts peuvent bien entendu être liés à la procédure d'oxydation et/ou de sonication. Il est cependant important de noter que pour une même superficie sondée (même taille du spot laser), la quantité de défauts de bord est bien plus importante pour GO1 que pour GO2, ces derniers étant beaucoup plus grands.

Analyses par XPS

L'analyse précise des spectres XPS du GO est relativement complexe puisque les signaux obtenus lors de l'analyse du signal du niveau de cœur 1s du carbone (C1s) se décomposent en deux pics principaux se recouvrant partiellement et contenant chacun plusieurs composantes. La complexité de la structure chimique du GO ne permet pas d'attribuer précisément une contribution à chaque groupement en présence. Pour notre part, nous considérons les pics associés aux liaisons : C=C et C-C (284.1 eV), C-OH (hydroxyles ; 285 eV), C-O (époxydes ; 287.2 eV), C=O (carbonyles ; 288.4 eV) et HO-C=O (carboxyles ; 289.5 eV). L'analyse des signaux de ces films après réduction (chapitre 3) met clairement en évidence la présence d'un pic à 286 eV, il est donc indispensable de le faire figurer également dans le traitement des signaux du GO. Il est difficile d'attribuer ce pic à une liaison bien particulière et il correspond sans doute à plusieurs contributions pouvant inclure les groupements lactones ou encore éthers.⁶⁹ Cependant, il n'est pas rare dans la littérature de voir des signaux attribués aux liaisons hydroxyles ou époxydes à une énergie de liaison de 286 eV. On attribuera donc par la suite, avec les précautions qui s'imposent, ce signal à certains groupements hydroxyles et époxydes.

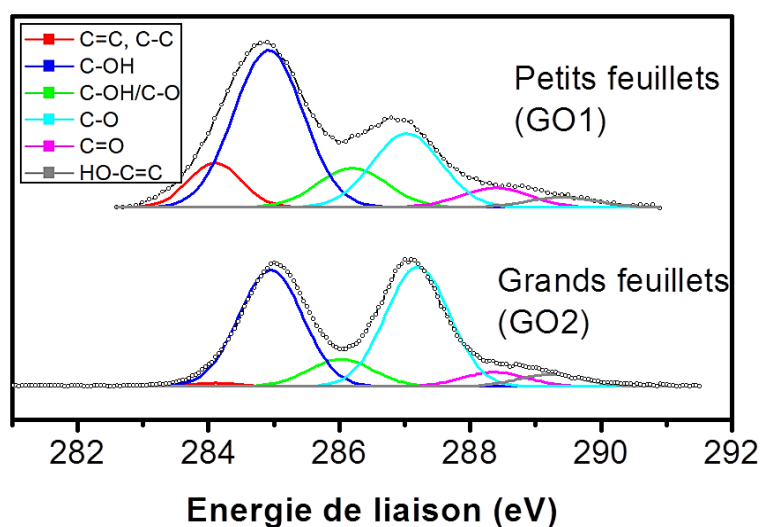


Figure 2.21 - Analyses XPS (spectres C 1s) effectuées sur les films de petits feuillets (GO1) et grands feuillets (GO2).

Les spectres XPS issus des analyses de GO1 et GO2 présentent les mêmes groupements mais dans des proportions différentes (figure 2.21). Ainsi, les feuillets de GO1 présentent sensiblement moins d'époxydes et davantage de double-liaisons carbonées (les liaisons sp^2 étant presque inexistantes dans le cas de GO2). Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où, comme nous l'avons mentionné précédemment, les modèles apparaissant actuellement font état d'une structure du GO évolutive et interagissant avec son environnement (entraînant notamment l'élimination des groupements époxydes).^{61, 62} Ainsi, pour le spectre obtenu dans le cas du GO1 il faut avoir à l'esprit que le graphite oxydé commercial a eu le temps d'évoluer (*i.e.* d'être réduit par les conditions environnementales) entre le moment de sa synthèse, de l'exfoliation en milieu aqueux et de son analyse. L'analyse des échantillons de GO2 est plus fiable puisque, après oxydation, les feuillets sont maintenus à pH acide⁶¹ et que l'analyse XPS a été effectuée moins d'un mois après synthèse.⁶² Cependant, même dans ce dernier cas, on ne peut exclure une évolution du matériau avec le temps, notamment au travers des modifications de structures engendrées par la lumière ou encore la température.

Spectroscopie UV visible

Une monocouche de GO est transparente (contrairement au graphène dont l'absorbance est de 2.3 %). Nous nous sommes servis de la spectroscopie UV-visible pour déterminer les propriétés optiques des films réalisés, les concentrations des solutions étant déterminées par lyophilisation. Nous serons amenés à revenir sur ce point par la suite, lors de l'assemblage et de la réduction des films de GO.

3.2.2. Dispersion en taille des feuillets

Terminologie des dimensions

Les termes de grands et de petits feuillets de GO sont subjectifs. Il convient donc de leur attribuer des définitions plus précises. Aucune ligne directrice ne se distingue dans la littérature pour l'attribution de ces adjectifs en fonction des aires considérées. Ainsi, les termes de « petits », « grands » et « très grands » feuillets sont formulés au bon vouloir des auteurs des publications et devient un paramètre abscons. Par exemple, il ne sera pas rare pour des feuillets de quelques dizaines de micromètres carrés de voir certains auteurs les qualifier de « grands » voir même de feuillets « géants ». Cette définition est d'autant plus difficile à établir que, durant de nombreuses années, les feuillets de GO synthétisés étaient sensiblement identiques en termes de dimension (de l'ordre du micromètre carré) si bien que l'apparition de ces adjectifs est récente.

Dans le cadre de cette thèse nous proposons des critères d'appellation en nous appuyant sur les différentes données collectées dans la littérature et plus particulièrement sur une publication récente faisant mention de ces différentes « classes » de matériaux (figure 2.22).⁷⁰

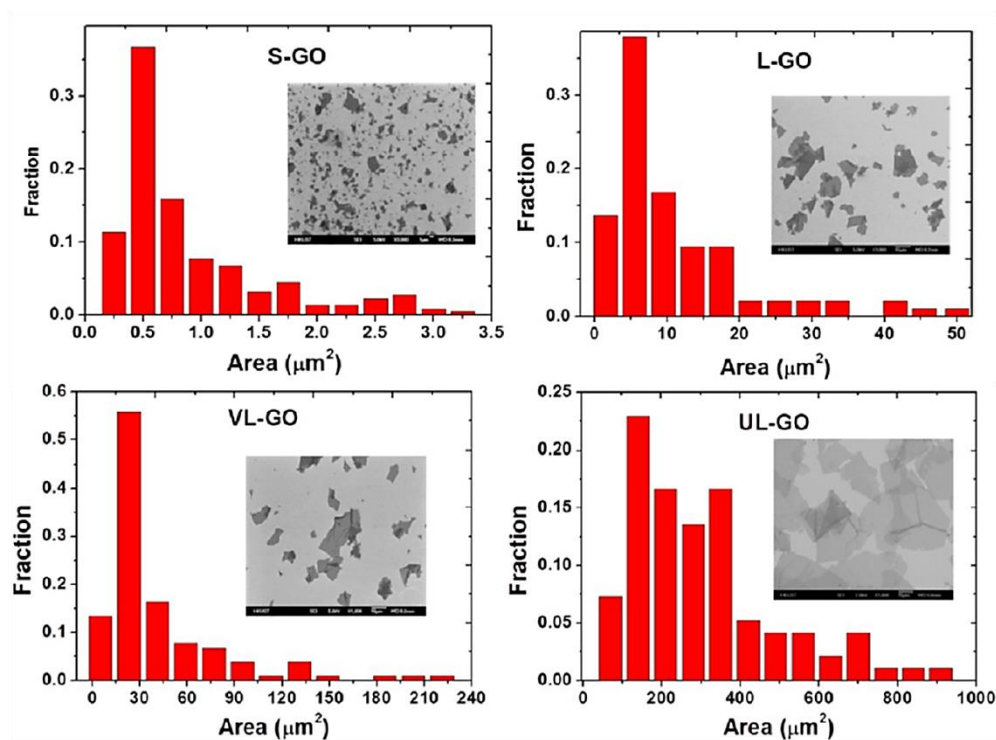


Figure 2.22 - Distribution en aires de différentes catégories de GO.⁷⁰

Ainsi, la terminologie employée dans la suite de ce manuscrit fera référence aux dimensions suivantes :

Adjectifs qualifiant le feuillet	Aire du feuillet (μm^2)
Petit	< 4
Grand	4 - 20
Très grand	20 - 200
Ultra-grand	> 200

Tableau 2.2 - Différenciation considérée dans le cadre de cette thèse entre petits, grands, très grands et ultra-grands feuillets.

Suspension de GO1

Comme nous l'avons mentionné précédemment l'exfoliation de la source commerciale de graphite oxydé nécessite l'utilisation d'ultrasons. Le transfert final de nano-objets par

films de tensioactifs implique l'utilisation d'une solution monodisperse en objets hydrophiles afin d'obtenir une répartition des nano-objets régulière au sein du cœur aqueux. Ce critère est essentiel pour l'assemblage reproductible de films. Pour atteindre cet objectif il est nécessaire d'optimiser les paramètres de sonication (puissance et temps) de centrifugation (vitesse et temps) et de concentration initiale en graphite oxydé. Par souci de clarté, nous invitons le lecteur à se référer au protocole expérimental décrit en annexe pour davantage d'informations sur les influences des temps de sonication (puissance fixée à 60 W) et de centrifugation (vitesse fixée à 15 652 g) pour une solution initialement concentrée en graphite oxydé à hauteur de 4 mg/mL.

Comme on peut le constater, et en se référant à la figure 2.23, la population obtenue après optimisation est effectivement relativement monodisperse et composée de ce que l'on qualifie de petits feuillets. La concentration de la solution est d'environ 1 mg/mL de GO.

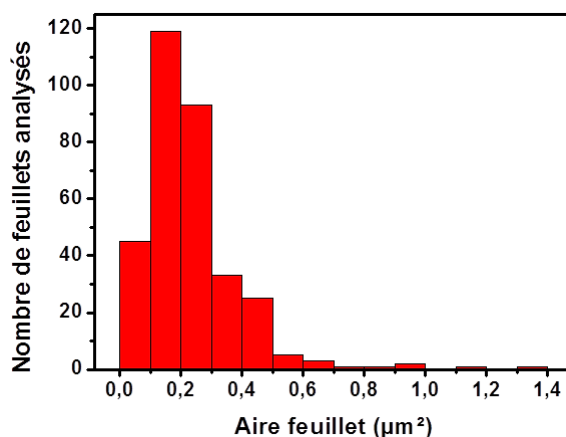


Figure 2.23 - Distribution en aires des feuillets GO1 obtenus évaluée par MEB sur plus de 300 feuillets.

Suspension de GO2

L'enjeu de la formulation de grands feuillets de GO est fondamentalement différent puisque leurs propriétés amphiphiles les distinguent en tous points de leurs analogues de petite dimension. En particulier, le critère de monodispersité des suspensions avant l'étape de transfert peut ne pas être satisfait sans déstabiliser le film de tensioactifs utilisé. Nous aurons l'occasion de revenir sur cet aspect dans la partie 4 et nous considérons donc ici les différents feuillets issus du prélèvement du surnageant (figure 2.24.a - insert).

Par estimation de l'aire d'environ 1600 feuillets (observés au MEB) déposés après l'étape de synthèse nous pouvons établir l'histogramme suivant :

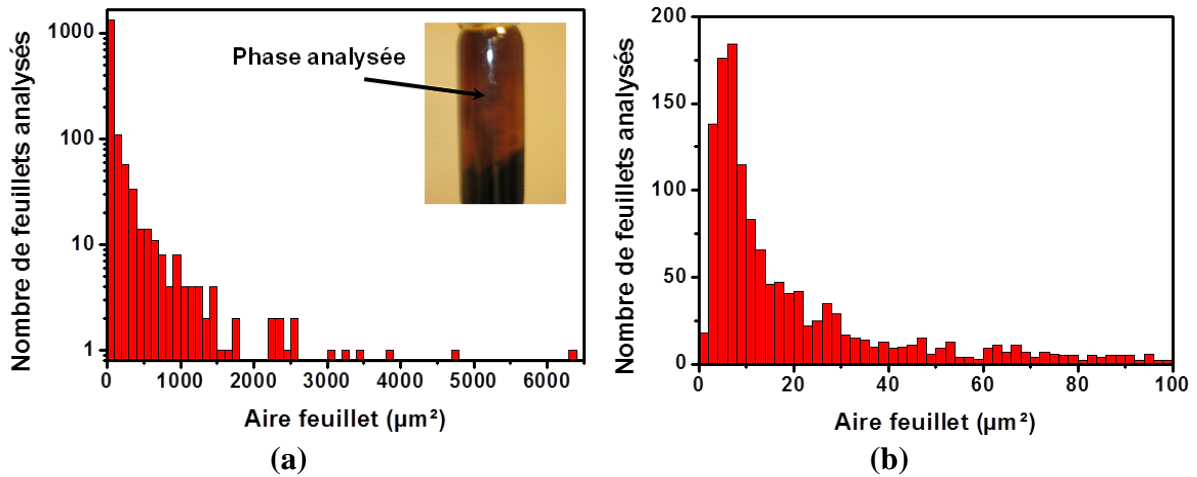


Figure 2.24 - Distribution en aires des feuillets GO2 obtenus. (a) Représentation de l'ensemble de la population (en échelle log). (b) Agrandissement pour des aires allant jusqu'à 100 μm.

Comme on peut le voir sur la figure 2.24.a, les feuillets synthétisés peuvent globalement être répartis en deux populations. La première est composée de la grande majorité des feuillets et leurs dimensions s'étendent jusqu'à environ 1500 μm². La deuxième population est composée de feuillets bien plus grands, allant jusqu'à des aires de 6600 μm². Cette valeur se rapproche des 7000 μm², l'une des plus grande aires dont fait mention la littérature.⁷¹

On constate d'ores et déjà qu'une partie des feuillets synthétisés (12 % de la population) peuvent être qualifiés d'ultra-grands (> 200 μm²). La figure 2.24.b propose un agrandissement du pic initial recensant les feuillets dont les aires sont inférieures à 100 μm². Des figures 2.24.a-b on déduit qu'au sein de notre suspension la quantité de petits feuillets est faible (9%) tandis que la population est majoritairement composée de grands (47 %) et très grands (32 %) feuillets. Les films de grands feuillets de GO présentés par la suite ont été réalisés sans étape de tri supplémentaire.

4. Assemblage contrôlé de feuillets de graphène oxydé

L'assemblage est une étape indispensable pour intégrer des films de GO à morphologie contrôlée dans des dispositifs. La littérature foisonne de méthodes permettant de réaliser des films de GO mais les problèmes d'homogénéité, de plis ou de froissement sont récurrents. Nous présentons dans cette partie les contributions apportées dans le domaine de l'assemblage de films de GO au cours de cette thèse. Nous verrons également quelles améliorations ont été apportées à notre approche afin de la rendre efficace pour la formation, à grande échelle, de films de grands feuillets de GO aux propriétés morphologiques ajustées.

4.1. Défis liés à la formation de films de graphène oxydé

La mise en suspension des feuillets de GO dans différents solvants permet d'utiliser les méthodes classiques de réalisation de films telles que les techniques de filtration sous vide,⁷² *drop casting*,⁷³ *spray coating*,⁷⁴ *dip coating*,⁷⁵ *spin coating*,⁷⁶ *rod coating*⁷⁷ ou encore les techniques de Langmuir.^{66, 78} Dans le cadre du dépôt de petits feuillets, l'ensemble de ces méthodes a été envisagé avec plus ou moins de succès, la réalisation de films multicouches menant fréquemment à la formation de plis (figure 2.25)⁷⁶ ou encore, à l'apparition d'une épaisseur conséquente entre les différentes couches de GO ($> 8 \text{ \AA}$) lorsque des multicouches sont réalisées en une seule étape.⁷⁹

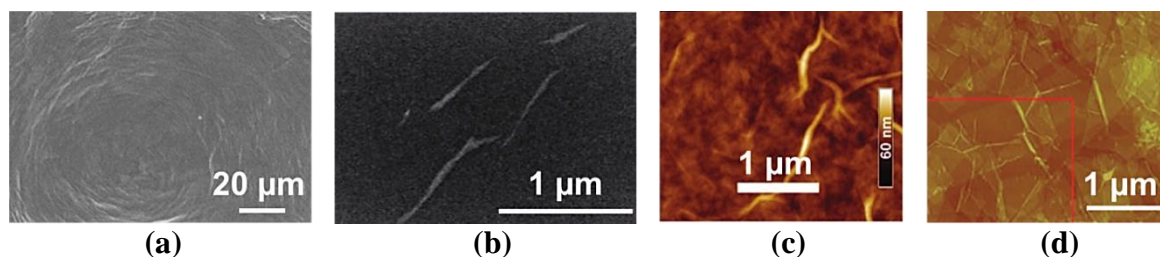


Figure 2.25 - Films de GO et plis obtenus avec les méthodes de (a) *drop casting*,⁷³ (b) *dip coating*,⁷⁵ (c) *spin coating*⁷⁶ et (d) *rod coating*.⁷⁷

Le dépôt de grands feuillets représente un défi encore plus important et difficile à relever. En effet, intuitivement, on comprend que préserver la planéité d'un petit feuillet est plus aisé que de préserver celle d'un grand. La méthode de référence pour former des films monocouches de feuillets de GO non pliés est indéniablement la méthode de Langmuir Blodgett, permettant de contrôler la densité de la monocouche de façon extrêmement précise par ajustement de la pression de surface (figure 2.26).

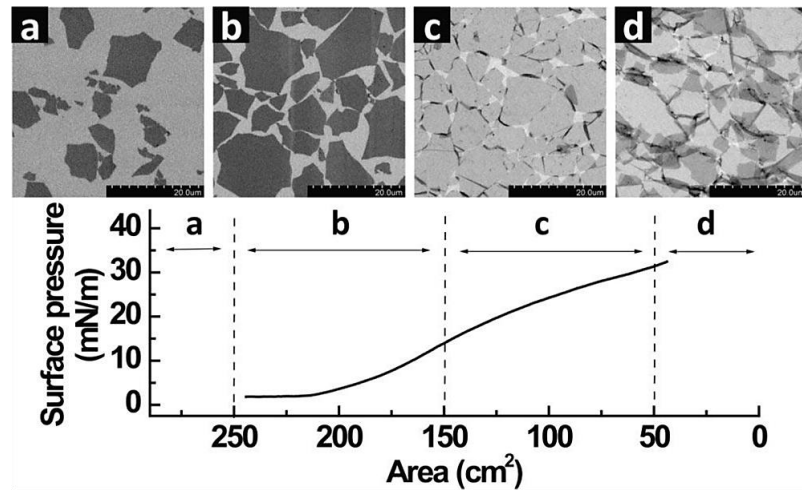


Figure 2.26 - Assemblage de films de GO par la méthode de Langmuir Blodgett. La densité des films est ajustée par la pression de surface.⁶⁶

La limitation de cette méthode se situe davantage dans la réalisation de multicouches puisque, dès la deuxième couche, les feuillets déposés commencent à se froisser (figures 2.27.a-b). Cette tendance entraîne une évolution quadratique de la rugosité moyenne des films (figure 2.27.c).⁸⁰

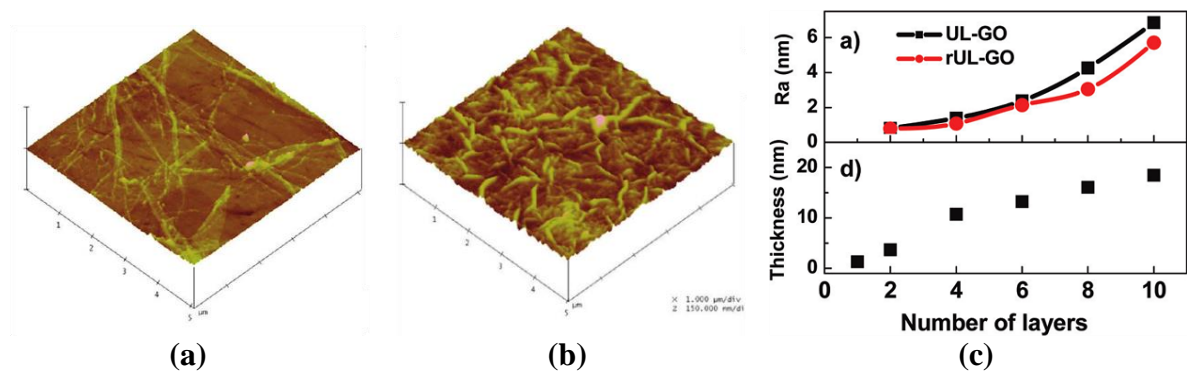


Figure 2.27 - Films multicouches obtenus par la technique de Langmuir Blodgett et formation de plis. Images AFM (a) d'un film de deux couches et (b) d'un film de huit couches. (c) Evolution non linéaire de la rugosité moyenne des films avec le nombre de dépôts réalisés.⁸⁰

L'explication principale du froissement des feuillets repose sur l'emprisonnement d'eau sous les grands feuillets de GO qui, en séchant, va inévitablement les froisser (figure 2.28).⁸⁰

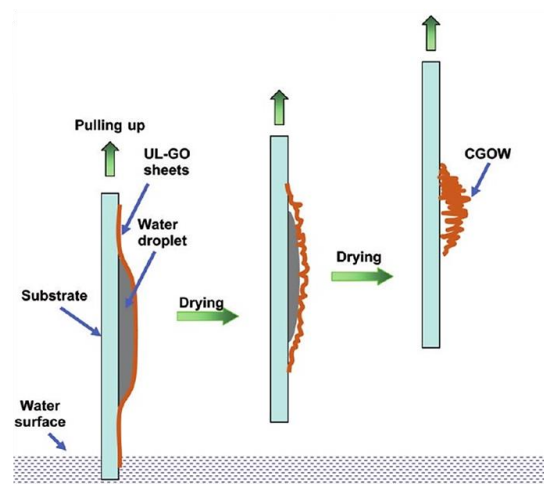


Figure 2.28 - Représentation schématique de la cause de formation de feuillets froissés par la méthode de Langmuir Blodgett.⁸⁰

L'utilisation des propriétés amphiphiles des grands feuillets de GO se révèle donc particulièrement intéressante pour l'assemblage par Langmuir Blodgett de monocouches avec un contrôle de la densité extrêmement précis. Cependant, cette approche est limitée pour la réalisation de multicouches d'épaisseur et de rugosité contrôlées.

4.2. Assemblage contrôlé de petits feuillets de graphène oxydé

Nous considérons dans cette partie la réalisation de films à partir des petits feuillets GO1. Le premier défi consiste à rendre compatible notre approche de transfert aux feuillets de GO. En effet, à ce stade de l'étude, cette méthode n'a été utilisée qu'une seule fois pour l'assemblage de NPs hydrophiles sur substrat hydrophile et n'a jamais été appliquée à des nano-objets bidimensionnels. Ainsi, il est nécessaire d'établir les bons paramètres permettant de conserver la planéité de ces feuillets. Dans le cas des feuillets hydrophiles de GO, nous avons notamment été amenés à diminuer de façon drastique la quantité de tensioactifs utilisée. Cette diminution permet notamment d'éviter le transfert d'une couche de tensioactifs (couche à l'interface eau-air du film de tensioactifs en contact direct avec le substrat) dont la présence est préjudiciable puisqu'elle empêche les feuillets de se déposer directement sur le substrat hôte. Cependant, il est nécessaire d'ajuster avec précision la concentration en tensioactifs afin d'éviter tout phénomène de démouillage du film sur le substrat mais également afin d'assurer la stabilité (pré-transfert) du film de tensioactifs et donc la reproductibilité de ces assemblages.

Comme dans le chapitre 1 pour les assemblages de NTCs nous ne nous arrêtons pas ici sur la présentation exhaustive des différents ajustements réalisés (concentration en GO,

concentration en tensioactifs, pH, dimension du film de tensioactifs, etc.) bien que ceux-ci aient représenté un investissement conséquent. Nous présentons les résultats obtenus après optimisation.

Assemblages monocouches

Comme nous l'avons vu précédemment notre méthode peut être brièvement décrite en trois différentes étapes : *i)* la formation du film de tensioactifs hémisphérique dans une enceinte close et le début du drainage de la solution à l'intérieur du film ; *ii)* l'adhésion du film sur le substrat à une épaisseur choisie (selon la couleur observée) et *iii)* l'évaporation extrêmement rapide de l'eau résiduelle lorsque le film de tensioactifs éclate. Lors de l'étape d'adhésion une partie des feuillets contenus dans le cœur aqueux va drainer dans les parties latérales du cylindre tandis que l'autre partie va interagir avec le substrat au travers d'interactions hydrophiles/hydrophiles. L'épaisseur du film va continuer de décroître, ce qui va conduire à une augmentation du confinement des feuillets qui vont alors se positionner dans les espacements restés vides jusque-là (figure 2.29).

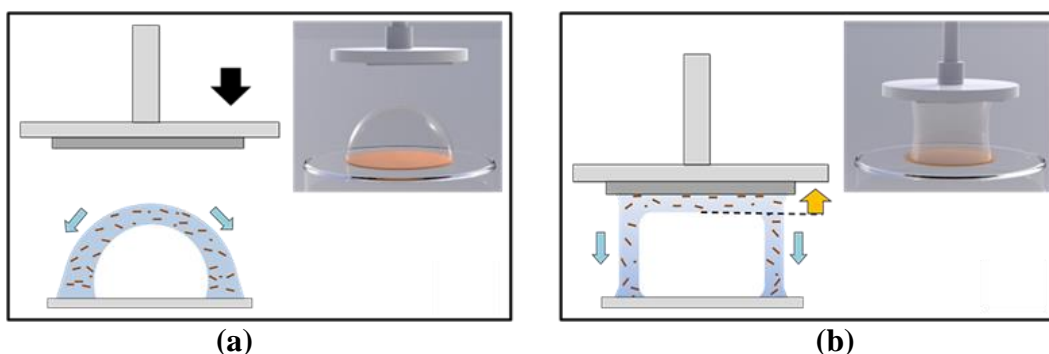


Figure 2.29 - Représentation schématique des deux étapes principales du dépôt par film hémisphérique (par souci de clarté les molécules tensioactives ne sont pas représentées et les feuillets de GO ne sont pas à l'échelle). (a) Juste après la formation du film de tensioactifs le drainage commence (flèches bleues). (b) A la couleur de film souhaitée, le substrat est délicatement approché jusqu'à rentrer en contact avec le sommet du film. Le film adhère alors au substrat en formant un cylindre et son épaisseur continue de diminuer (flèche orange) ce qui conduit à un confinement des feuillets de GO sur le substrat. Après l'éclatement du cylindre, l'eau résiduelle s'évapore très rapidement.⁸¹

Le drainage apparaît comme étant un paramètre important dans la mesure où les feuillets sont rapidement éliminés du cœur aqueux. Ainsi, pour une concentration donnée, il est possible d'ajuster le taux de recouvrement de la surface en fonction de l'épaisseur du film transféré. Dans le cas présenté figure 2.30, lorsque l'épaisseur du film est de 450 nm nous obtenons un taux de couverture de 98 % tandis qu'il n'est plus que de 25 % lorsque le film est de 60 nm.

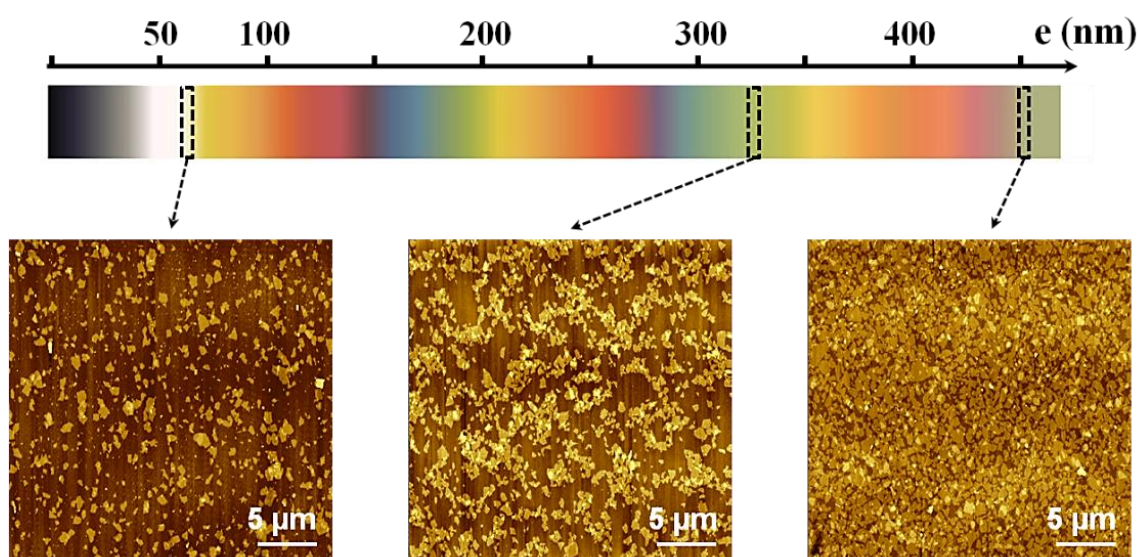


Figure 2.30 - Echelle de Newton et images AFM (topographie) montrant l'influence de l'épaisseur du film de tensioactifs sur le taux de couverture du film de GO réalisé. Le taux de couverture décroît rapidement de 98 à 25 % (de droite à gauche) permettant d'ajuster la densité des films de GO.⁸¹ [SDBS] = 0.6 CMC ; [GO] = 1 mg/mL ; pH 5.

Par l'optimisation des différents paramètres expérimentaux nous avons donc montré que notre méthode de transfert était une méthode de tout premier choix pour déposer des films monocouches et à densité contrôlée de feuillets de GO tout en conservant la planéité des feuillets transférés (figure 2.30). Il est à noter que seulement 0,3 μL de solution est nécessaire pour la formation du film de tensioactifs et donc pour la réalisation d'un dépôt homogène, dense et monocouche (figure 2.31) sur plus de 98 % de la surface déposée (environ 1 cm^2).

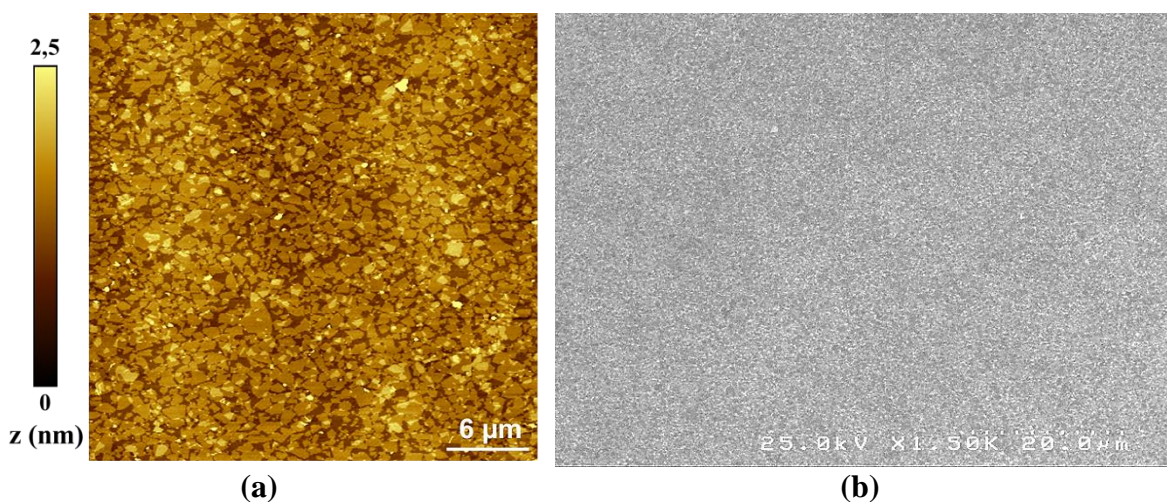


Figure 2.31 - Transfert de films monocouches denses et homogènes de GO1. (a) Image AFM (topographie) d'un dépôt de GO sous forme monocouche réalisé par transfert de film de tensioactifs hémisphérique.⁸¹ (b) Image MEB montrant que le film est homogène à grande échelle. [SDBS] = 0.6 CMC ; [GO] = 1 mg/mL ; pH 5.

Chacun des films obtenus résulte d'un auto-assemblage impliquant quatre principales et inter-dépendantes interactions et forces : *i)* les interactions entre les feuillets de GO, les molécules de tensioactif et le substrat ; *ii)* les répulsions électrostatiques, *iii)* les forces attractives de van der Waals entre les feuillets de GO^{66, 82-85} et *iv)* les phénomènes physiques impliqués par le drainage (*i.e.* la diminution de l'épaisseur du film entraînant un confinement des nano-objets sur le substrat lui-même) et par les forces capillaires lors de l'évaporation rapide de l'eau résiduelle (point évoqué dans le chapitre 1). De plus, il est important de noter que, tandis que d'autres méthodes entraînent le dépôt de feuillets froissés ou pliés,^{72, 74, 76, 86} ces derniers restent systématiquement « plats » avec notre approche, même lorsque le taux de couverture est important. Par ailleurs, un simple rinçage à l'eau permet d'éliminer toute trace de molécules tensioactives sans altérer la morphologie du film de GO réalisé (voir partie expérimentale - annexe).

Assemblages multicouches

La fabrication d'électrodes transparentes et conductrices à base de GO nécessite un contrôle rigoureux de l'épaisseur du film et de l'organisation des feuillets.^{87, 88} Pour ajuster l'épaisseur du film les autres méthodes nécessitent des traitements chimiques spécifiques, des changements dans la concentration de la solution ou encore dans les paramètres de dépôt.^{75, 89} Notre méthode apporte des réponses concrètes à ces problèmes puisque l'épaisseur du film peut être simplement ajustée par le nombre de dépôts effectués. En effet, on observe qu'à chaque nouveau film monocouche transféré l'épaisseur moyenne du film (mesurée à l'AFM) augmente de façon régulière (figure 2.32.a).

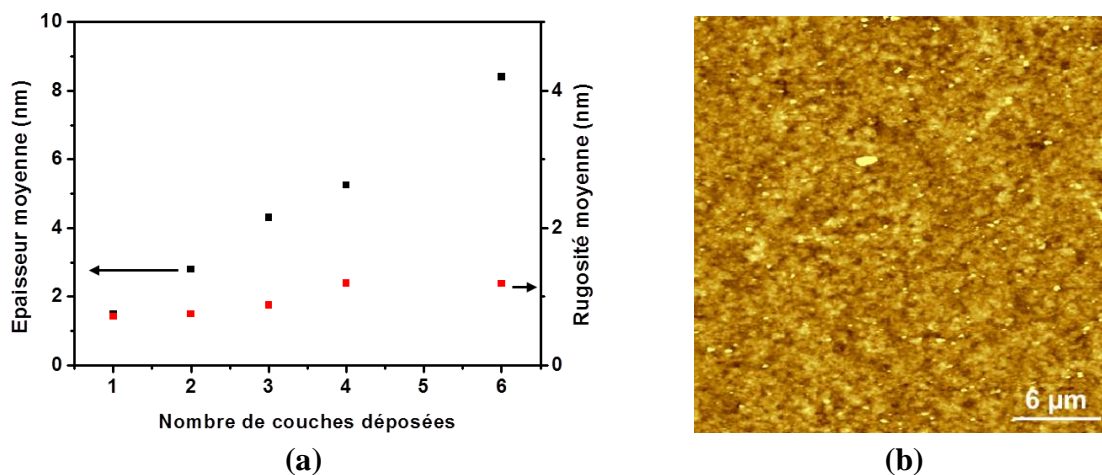


Figure 2.32 - Films multicouches de GOI. (a) Evolution de la rugosité moyenne et de l'épaisseur des films en fonction du nombre de couches déposées⁸¹ et (b) Image AFM d'un dépôt 6 couches (8.2 nm). [SDBS] = 0.6 CMC ; [GO] = 1 mg/mL ; pH 5.

Par une approche *Layer-by-Layer* (LBL) il est donc envisageable de réaliser plusieurs dépôts afin d'ajuster avec précision l'épaisseur finale du film. Dans la mesure où, après chaque dépôt, l'eau résiduelle s'évapore et le tensioactif est facilement éliminé, l'espacement entre les différentes couches déposées est minimisé. En effet, on constate une augmentation linéaire de l'épaisseur moyenne du film en fonction du nombre de couches déposées avec une pente de 1.4 nm/couche. Par ailleurs, on constate qu'aucun pli (comparé aux figures 2.25.b-c) n'est observé, même après six couches déposées ce qui se traduit par une très faible évolution de la rugosité en fonction du nombre de dépôts réalisés.

L'intérêt de l'approche LBL ne se limite pas à la réalisation de multicouches d'épaisseurs contrôlées de GO mais est étendue à la réalisation de films hybrides. Pour montrer leur faisabilité, une structure « sandwich » formée de nanotubes (NTCs) et de GO a été réalisée (figure 2.33). La première couche déposée correspond à une monocouche de NTCs. Une monocouche de GO est alors transférée sur la précédente. Il est intéressant de remarquer que les feuillets de GO épousent la forme des NTCs. Cette structure sandwich est alors achevée par la superposition d'une couche dense de NTCs. Evidemment il est également possible de créer un matériau composite de type GO/NTCs/GO.

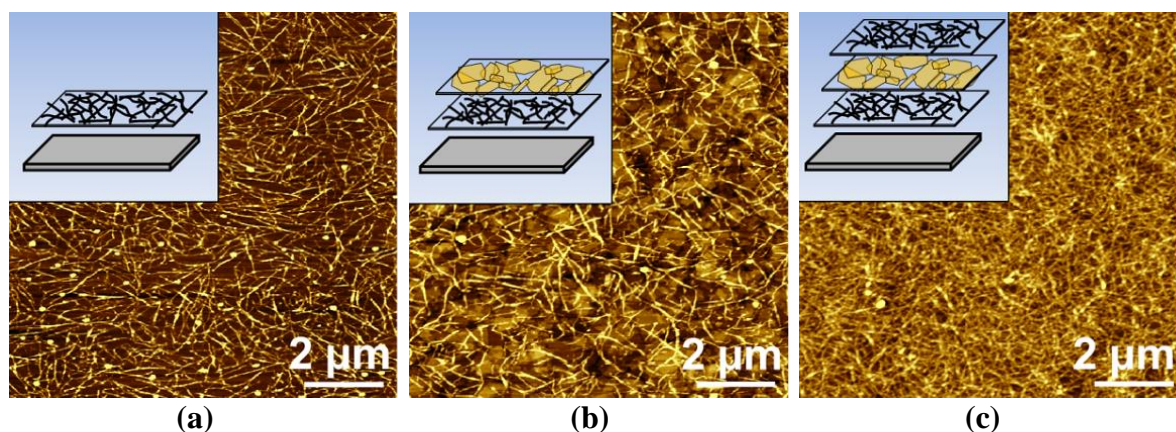


Figure 2.33 - Images AFM de chacune des étapes menant à la réalisation d'une structure sandwich de type NTCs/GO/NTCs. (a) Dépôt d'une monocouche de NTCs. (b) Superposition d'une monocouche de GO et (c) Transfert d'une deuxième couche de NTCs. [SDBS] = 0.6 CMC ; [GO] = 1 mg/mL ; pH 5.⁸¹

Ces résultats montrent que notre méthode peut être utilisée pour structurer efficacement des composites à base de matériaux carbonés en permettant l'ajustement de la nature et de la densité de chaque matériau. La compatibilité de notre méthode ayant déjà été prouvée pour d'autres nano-objets,⁹⁰⁻⁹² ces résultats ouvrent la voie à d'autres types d'assemblages hybrides.

4.3. Assemblage contrôlé de grands feuillets de graphène oxydé

L'assemblage de grands feuillets de GO nécessite notamment la prise en compte de leur caractère amphiphile. Par ailleurs, un tel transfert est un challenge de taille puisque les nano-objets déposés jusque-là par films hémisphériques n'excédaient que rarement le micromètre. Il s'agit de réussir à déposer des feuillets pouvant atteindre plusieurs milliers de micromètres carrés tout en conservant leur planéité. Nous présentons dans cette partie les propriétés d'assemblage attendues ainsi que la nouvelle démarche adoptée.

Propriétés des grands feuillets de GO

Le caractère amphiphile des grands feuillets de GO peut être mis en évidence via leur capacité à stabiliser des émulsions. Sur la figure 2.34.a, nous montrons la conséquence de l'ajout de GO2 dans l'eau avant agitation d'un mélange 1 : 1 d'eau et de toluène. Pour la solution de référence (sans GO2), après agitation, une émulsion se forme mais sa stabilité ne dépasse pas quelques secondes (2-5 secondes typiquement). En revanche, l'ajout de GO2 conduit à une émulsion homogène et extrêmement stable encore présente après plus de 48 heures.

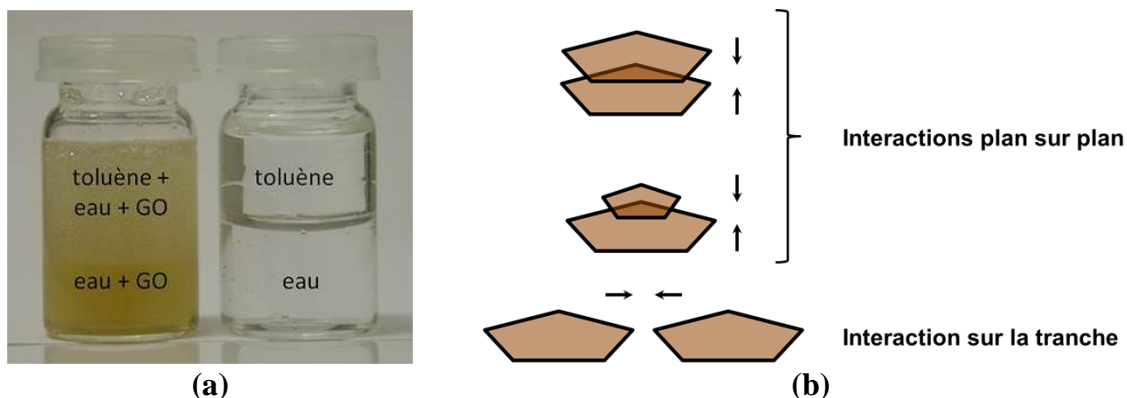


Figure 2.34 - Propriétés amphiphiles et interactions entre les feuillets de GO2 synthétisés. (a) Emulsion stable obtenue après agitation par utilisation de GO2 dans un mélange eau/toluène montrant le caractère amphiphile des grands feuillets synthétisés (mélange de droite : référence sans GO). (b) Différents types d'interactions possibles entre feuillets de GO, les bords noirs représentent les zones chargées négativement.⁶⁶

Avant d'envisager l'étape d'assemblage il est nécessaire de revenir sur les interactions entre les feuillets de GO. Les répulsions électrostatiques et l'attraction de van der Waals régissent les interactions entre ces feuillets. Plusieurs cas sont à distinguer suivants que les interactions s'établissent entre les plans ou entre les tranches de ces nano-objets 2D (figure 2.34.b). Dans le cas d'interactions entre les plans, une différence notable est observée selon

les dimensions des feuillets. Lorsque deux feuillets de même dimension interagissent, le recouvrement est réversible (par agitation de la suspension notamment). Lorsque leurs dimensions sont extrêmement différentes, l'interaction est alors irréversible. Lors de l'interaction entre les tranches des feuillets de GO les répulsions électrostatiques sont importantes tandis que les forces de van de Waals sont faibles.⁶⁶

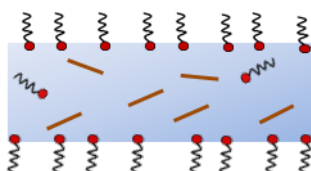
L'assemblage des grands feuillets de GO situés à l'interface eau/air est donc particulièrement intéressant. L'interaction entre les feuillets confinés dans un espace bidimensionnel permet de minimiser tout risque de floculation et de préserver leur planéité à condition d'ajuster les paramètres expérimentaux (pH et compression dans le cas du dépôt par Langmuir Blodgett).⁹³

Nouvelle approche

Nous nous sommes intéressés à l'exploitation des propriétés amphiphiles de ces grands feuillets de GO afin de tirer profit de leur localisation à l'interface eau/air. Il ne s'agit donc plus ici de suivre le traditionnel confinement de nano-objets dans le cœur aqueux mais d'utiliser ce cœur aqueux en tant que « support » à l'assemblage et au transfert des feuillets sur substrat.

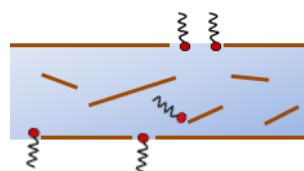
Approche classique

Nano-objets hydrophiles



Nouvelle approche

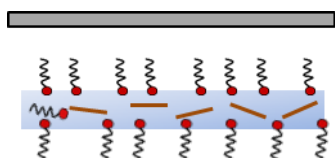
Grands feuillets amphiphiles



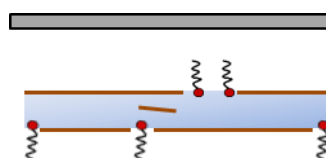
Amincissement du film



Approche de la surface pour transfert



(a)



(b)

Figure 2.35 - Représentation schématique de l'évolution du principe de transfert par film de tensioactifs de (a) l'approche classique à (b) l'adaptation au transfert de grands feuillets de GO amphiphiles. Les feuillets sont représentés schématiquement par la tranche (lignes marron). Les molécules tensioactives ne sont pas représentées à l'échelle.

L'objectif ici est de transférer une seule interface : celle directement en contact avec le substrat. En effet, le dépôt simultané des deux interfaces entraînerait inévitablement le piégeage d'eau en dessous des feuillets. L'évaporation de cette eau piégée conduirait au froissement des feuillets comme cela est observé lors de la réalisation de multicouches par Langmuir Blodgett.

Il est donc nécessaire de trouver la bonne formulation des suspensions pour pouvoir former des films dont le temps d'adhésion au substrat est relativement faible. En effet, si le film de tensioactifs adhère trop longtemps au substrat, le mince film d'eau transféré va continuer à s'amincir sur la surface et va entraîner le dépôt des deux interfaces eau/air. De plus il est nécessaire de ne pas utiliser de grandes quantités de tensioactifs afin : *i*) de ne pas perturber l'assemblage des feuillets à l'interface eau/air et *ii*) de ne pas déposer de couches de tensioactifs lors du transfert sur substrats, couches qui pourraient être préjudiciables à la planéité des feuillets déposés.

De nombreux tests et optimisations des conditions expérimentales ont été nécessaires pour satisfaire à ce cahier des charges. Par souci de concision et sauf indications supplémentaires nous présentons dans la suite de ce manuscrit les résultats issus d'une solution optimisée dont la concentration en tensioactifs est de 0.5 CMC, la concentration en grands feuillets de GO de 1.3 mg/mL et le pH de la solution de 2.

Assemblages monocouches

L'assemblage contrôlé de grands feuillets de GO revêt une importance toute particulière. En effet, ces grands feuillets peuvent bien entendu diminuer le nombre de jonctions au sein des électrodes transparentes réalisées mais peuvent également représenter d'excellentes plateformes d'études pour la fonctionnalisation ou encore pour l'analyse des propriétés à l'échelle du feuillet individuel (voir chapitre 3).^{94, 95} Quelle que soit l'application visée, la première étape consiste à contrôler la morphologie des films de GO.

Le contrôle de cette morphologie passe nécessairement par le contrôle des paramètres de transfert. En dehors de la formulation initiale de la solution nous nous sommes appuyés, dans le cadre des études précédentes, sur l'évolution de l'épaisseur du film dans le temps (via l'évolution de sa couleur suivant l'échelle de Newton). Or, la réalisation de films hémisphériques de tensioactifs à partir de grands feuillets de GO₂ ne permet plus d'observer ces différentes interférences colorées. L'hypothèse la plus probable concernant cette observation repose sur la présence de grands feuillets de GO aux interfaces eau/air, autrement dit au cas de figure qui nous intéresse précisément.

Afin de confirmer cette hypothèse le pH a été modifié. A pH basique, la densité de charge des feuillets et donc leur affinité pour l'eau est augmentée L'évolution colorée du film est effectivement retrouvée lors de l'utilisation de pH basiques (figure 2.36). Dans ce

cas de figure, les feuillets de GO ont tendance à être davantage dans le cœur aqueux ne perturbant plus la réflexion de la lumière.

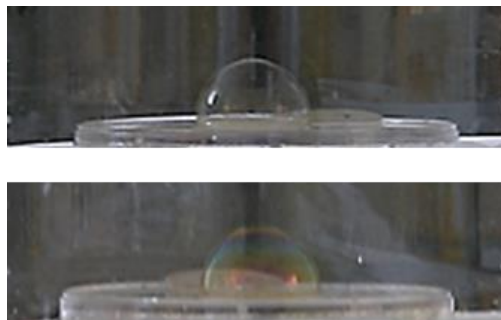


Figure 2.36 - Photographies montrant l'influence du pH sur les couleurs de films observés à pH acide (haut) et à pH basique (bas).

Dans le cadre de nos expériences les solutions utilisées sont acides (pH 2) pour assurer le transfert direct des films de GO à l'interface eau/air sur la surface de dépôt. De plus, l'acidité des suspensions de GO est favorable à la non-dégradation dans le temps de la structure des feuillets.⁶¹

La reproductibilité de nos mesures est donc assurée par le paramètre de temps de drainage pré-transfert (moment séparant la fin de formation du film hémisphérique du moment d'adhésion au substrat). Ainsi, il est possible de transférer sur surface de silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$) des films de feuillets de GO assemblés de façon compacte et sur de grandes distances (figure 2.37). Le peu de plis observés ainsi que l'absence de feuillets froissés montrent tout l'intérêt de notre approche pour assembler des films denses de grands feuillets de GO.

L'épaisseur d'un feuillet déposé sur substrat de silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$) est de 1.3 nm tandis que l'épaisseur d'un feuillet de GO déposé sur un autre feuillet est d'environ 1 nm (figure 2.37.a). Comme le montre la figure 2.37, les feuillets de GO déposés se recouvrent localement ce qui est favorable à la réalisation des électrodes désirées in fine.

Comme dans le cas des NTCs et des petits feuillets de GO le drainage peut être utilisé pour transférer sur surface des films moins denses (figure 2.38.a), ou encore pour déposer des feuillets isolés (figure 2.38.b). Il est cependant important de souligner que, pour l'obtention d'un film homogène de feuillets isolés sur l'ensemble de la surface déposée, il est préférable de travailler avec une solution initiale moins concentrée en feuillets de GO. En effet, compte-tenu de la taille importante des feuillets, ces derniers « glissent » rapidement du haut vers le bas du film de tensioactifs. Ainsi, si la distance entre les feuillets augmente avec le drainage, la densité décroît très rapidement dans le même temps sur le haut du film. La stabilité des films réalisés est encore assurée jusqu'à une concentration en GO de 0.2 mg/mL pour une concentration en tensioactif (SDBS) de 0.5 CMC.

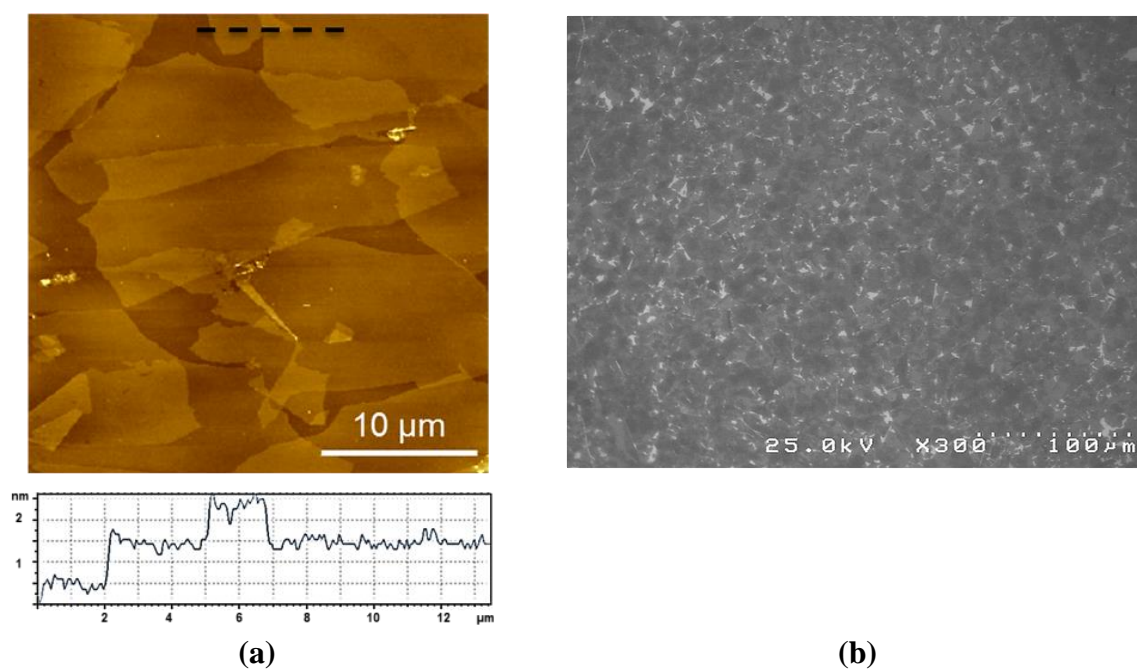


Figure 2.37 - Assemblage de films légèrement sur-monocouches de GO2 par la nouvelle approche. (a) Image AFM (topographie) et extraction de profil et (b) image MEB montrant un arrangement sur de grandes distances ($\theta = 35^\circ$). $[SDBS] = 0.5 \text{ CMC}$; $[GO] = 1.3 \text{ mg/mL}$; $\text{pH } 2$: $t_{\text{pré-transfert}} = 10 \text{ s}$.

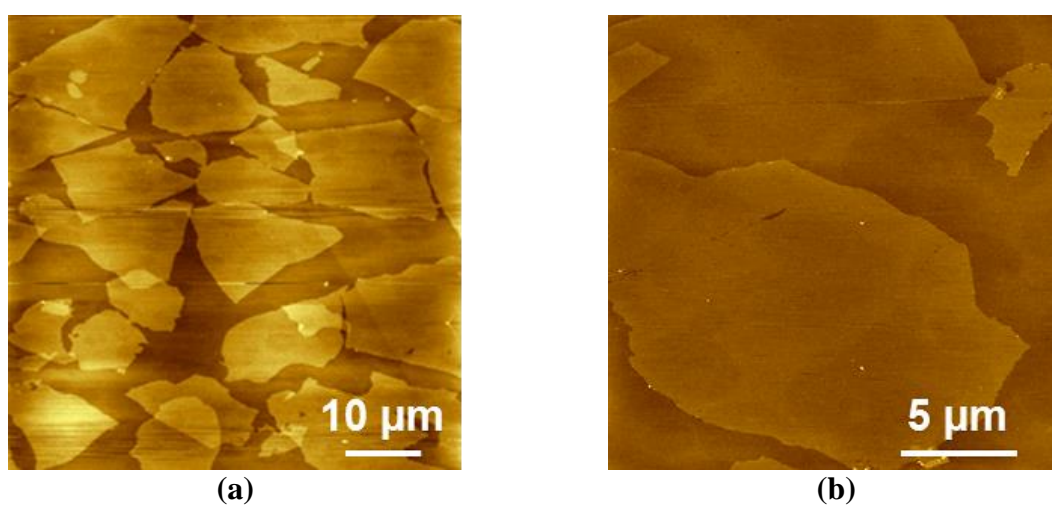


Figure 2.38 - Images AFM (topographie) montrant que le contrôle de la morphologie des films permet le transfert sur silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$) de grands feuillets de GO plans. $[SDBS] = 0.5 \text{ CMC}$; $[GO] = 1.3 \text{ mg/mL}$; $\text{pH } 2$: (a) $t_{\text{pré-transfert}} = 20 \text{ s}$ et (b) $t_{\text{pré-transfert}} = 45 \text{ s}$.

Il est particulièrement intéressant de souligner que le transfert de ces films peut se faire sur substrats hydrophobes comme sur Kapton par exemple ($\theta = 61^\circ$ - figure 2.39).

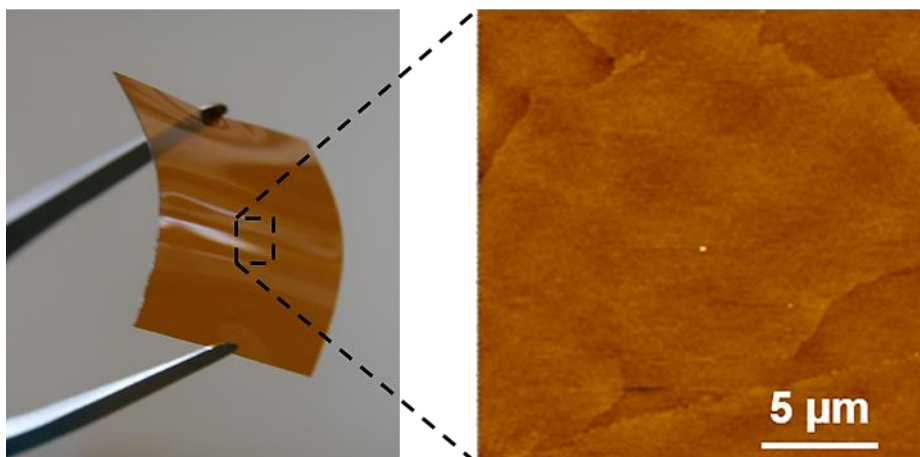


Figure 2.39 - Photographie et image AFM (topographie) montrant que le contrôle de la morphologie des films permet le transfert de grands feuillets de GO plans sur Kapton ($\theta = 61^\circ$).

Assemblages multicouches

Nous cherchons ici à réaliser des films multicouches par superposition de films légèrement sur-monocouches tels que ceux présentés figure 2.37.

Deux paramètres nous intéressent particulièrement : *i*) l'évolution de l'épaisseur et *ii*) l'évolution de la rugosité moyenne en fonction du nombre de dépôts réalisés. Comme on peut le voir figure 2.40 on observe une évolution linéaire de l'épaisseur, tandis que la rugosité moyenne reste extrêmement faible (0.6 nm pour 6 dépôts, évaluée à partir d'images AFM de $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$). Ces deux données vont de pair. En effet, étant donné l'absence de pli à chaque couche de GO déposée, la superposition de ces différents films légèrement sur-monocouches entraîne la formation d'un film multicouches peu rugueux dont l'épaisseur évolue linéairement avec le nombre de dépôts réalisés.

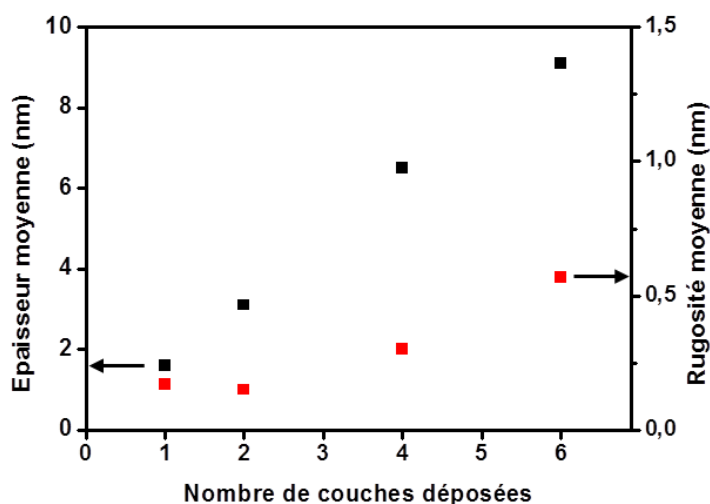


Figure 2.40 - Evolution de la rugosité moyenne et de l'épaisseur des films en fonction du nombre de couches déposées.

La figure 2.37.a met en évidence la présence de feuillets se recouvrant dans les conditions choisies. Le traitement des images AFM nous indique qu'environ 30 % de la zone déposée est composée de feuillets se recouvrant localement. Ainsi, après un seul dépôt, l'épaisseur moyenne du film de GO transféré n'est pas de 1.3 nm (épaisseur d'un feuillet déposé sur surface de silicium hydrophile) mais de 1.6 nm. En faisant l'hypothèse d'une surface de GO complètement couverte au premier dépôt, les films suivants entraîneront une évolution de l'épaisseur totale du film de 1.3 nm par dépôt (30 % de 1 nm). Ainsi, après 6 dépôts on s'attend à mesurer une épaisseur totale dépassant légèrement les 8 nm, valeur extrêmement proche des 9.1 mesurés. Cette différence s'explique assez bien par l'évolution observée de la rugosité. En effet, on peut aisément concevoir que tout défaut se situant dans les couches inférieures risque d'être préjudiciable au dépôt des couches suivantes. Il est cependant primordiale de noter ici que l'évolution de la rugosité mesurée est extrêmement faible tandis que l'épaisseur du film est totalement contrôlée, nous reviendrons sur ce point partie 5.

4.4. Assemblage par transfert d'un film vertical : réalisation de films sur de grandes surfaces

A ce stade de l'étude, la possibilité de transférer les films de GO par l'utilisation d'un film de tensioactifs est donc confirmée. Cependant, les films de GO réalisés sont limités à la couverture d'une surface d'environ 1 cm². L'augmentation du diamètre des films hémisphériques utilisés a bien entendu été testée mais le temps de formation du film de tensioactifs est incompatible avec l'obtention de films de GO homogènes. En effet, compte tenu de la grande vitesse de drainage des grands feuillets, ceux-ci sont rapidement évacués du sommet de la demi-bulle avant que le transfert ne puisse avoir lieu. Différents ajustements des paramètres de formulation tels que le pH, la nature du tensioactifs ou encore la concentration initiale en GO n'ont pas mené à la formation de films continus de grands feuillets de GO. Comme on peut le voir sur la figure 2.41, représentant trois images MEB d'un même dépôt, la partie du film transféré correspondant au sommet de la bulle est très appauvrie en feuillets. En revanche, sur une large couronne représentant plus de 80% de la surface du film transféré, le dépôt est dense et homogène. La présence d'une zone plus claire n'est pas satisfaisante et nécessite une évolution de la stratégie. Il a donc été nécessaire de trouver une solution afin d'augmenter la surface déposée tout en gardant un contrôle sur l'homogénéité et l'épaisseur des films réalisés.

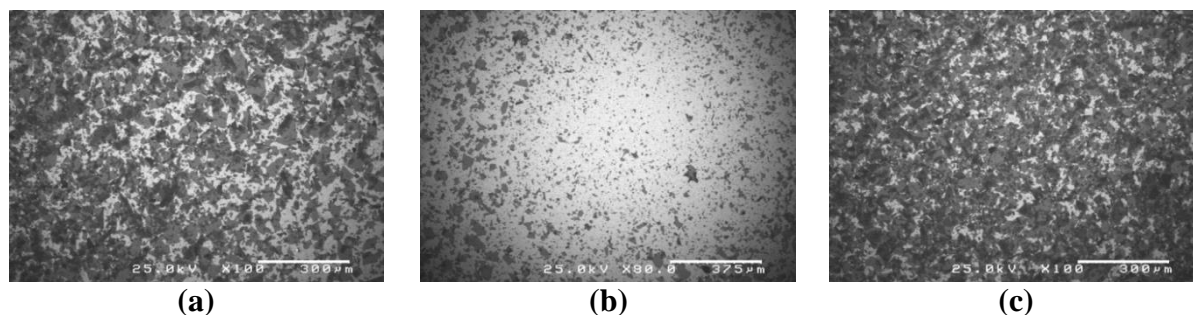


Figure 2.41 - Images MEB d'un film de GO non optimisé. (a et c) Film dense sur les 2/3 de la surface mais avec (b) une densité en feuillets bien plus faible sur le haut du film de tensioactifs.

Après diverses réflexions et afin de conserver les bénéfices du transfert sur substrat de grands feuillets situés à l'interface eau/air nous avons décidé de changer la géométrie du film. Un film vertical est donc venu se substituer au film hémisphérique et une nouvelle cellule a été conçue (figure 2.42). Dans le nouveau procédé un anneau est immergé horizontalement dans la suspension de nano-objets avant d'être relevé en position verticale. Le film va alors drainer et s'amincir tandis que la quantité de feuillets de GO présents va également diminuer. Au temps de drainage désiré le transfert est alors effectué (figures 2.42) et le film éclate très rapidement après adhésion.

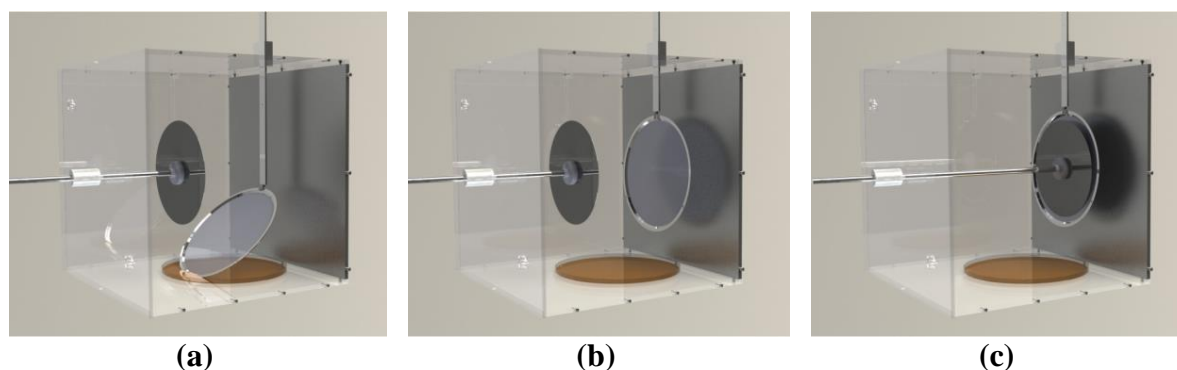


Figure 2.42 - Nouvelle cellule et nouvelle approche basée sur la formation d'un film vertical (a) Un anneau est immergé dans la solution en position horizontal avant (b) d'être relevé en position verticale. (c) Le substrat est approché afin de transférer les feuillets de GO.

Dans le cadre du transfert de films verticaux, on ne peut pas s'attendre à déposer de façon homogène un film en une seule étape (compte tenu de la vitesse de drainage des feuillets). L'objectif est donc de trouver les paramètres adéquats permettant d'obtenir un gradient linéaire en feuillet de GO déposés entre le haut et le bas du film transféré. Ainsi, dans une deuxième étape, on peut faire tourner l'axe du substrat de 180° et effectuer un deuxième dépôt dans les mêmes conditions (figure 2.43). Une procédure d'élimination du tensioactif est bien entendu essentielle entre chaque couche déposée (voir partie expérimentale - annexe).

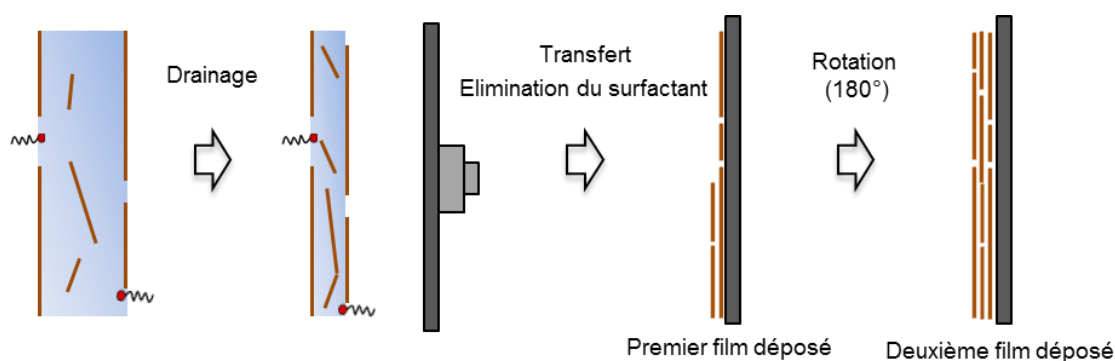


Figure 2.43 - Représentation schématique des étapes menant au transfert de films de GO homogènes par transfert de films de tensioactifs verticaux.

Le drainage de l'eau étant extrêmement rapide au sein des films verticaux, il est également nécessaire de trouver les bons paramètres de formulation afin de former de grands films verticaux stables sans transfert de « flaques » de tensioactifs sur le substrat.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'assemblage de films de GO à l'échelle de substrats 2 pouces. Pour ce faire, l'anneau utilisé présente un diamètre intérieur de 8 cm et les concentrations en tensioactifs et en GO sont respectivement ajustées à 1 CMC et 0.73 mg/mL.

Les figures 2.44.a-b montrent clairement l'évolution importante de la densité obtenue entre le haut et le bas du substrat déposé (substrats de silicium, $\theta = 35^\circ$).

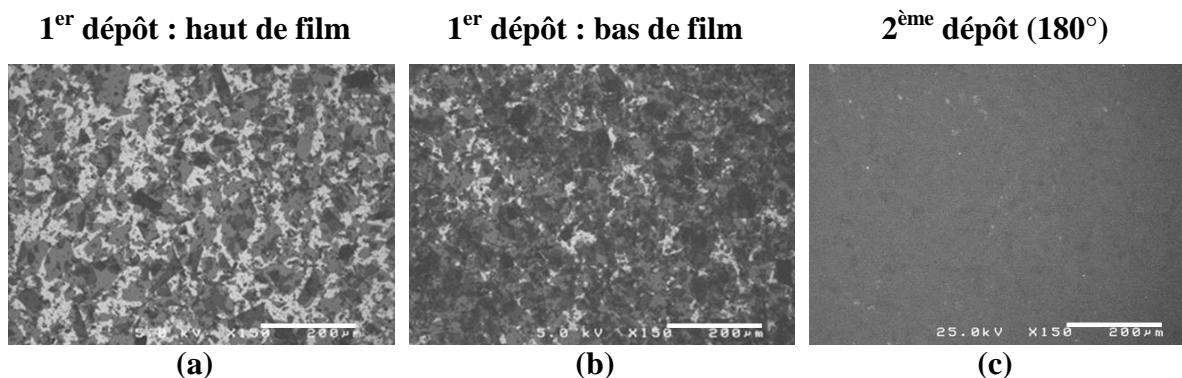


Figure 2.44 - Images MEB obtenues par transfert d'un film vertical sur silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$). Après une étape de transfert un gradient de densité est observé entre (a) le haut et (b) le bas du film transféré tandis que le retournement du substrat (180°) et (c) le transfert d'une seconde couche entraîne la formation d'un film homogène. [SDBS] = 1 CMC ; [GO] = 0.73 mg/mL ; pH 2 : $t_{\text{pré-transfert}} = 30$ s.

La réalisation d'un deuxième dépôt permet de couvrir totalement le substrat par un film homogène de GO (figure 2.44.c). Pour évaluer cette homogénéité, des substrats 2 pouces de quartz ont été découpés en 12 parties. Leurs propriétés optiques ont révélé que la différence de transmittance n'excédait pas 1 % (figure 2.45).

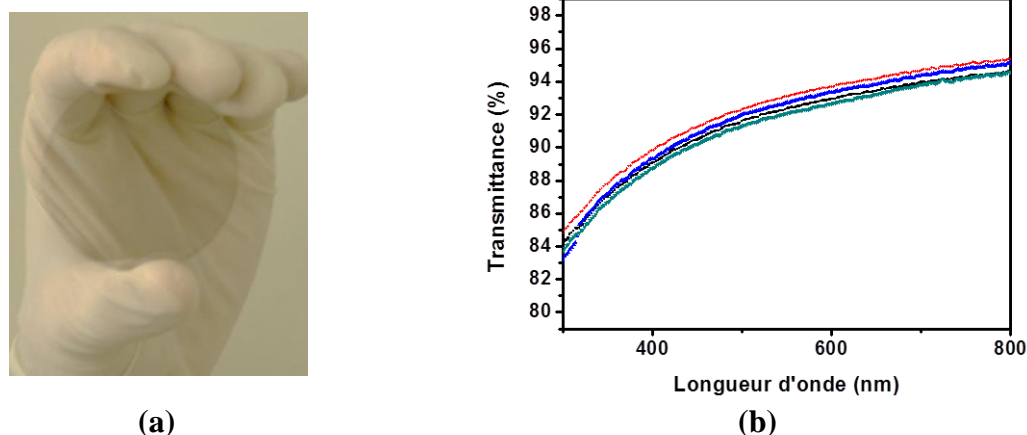


Figure 2.45 - Réalisation de film à l'échelle d'un substrat 2 pouces. (a) Films de GO transférés sur quartz et (b) 4 des 12 courbes obtenues par analyse du substrat dans différentes zones.

De plus, il est essentiel de mettre en avant trois autres avantages relatifs à cette approche. Le premier est lié à la méthode elle-même et à la position verticale du film de tensioactifs. En effet, tandis que le cœur aqueux s'amincit, la solution retourne dans le volume initial à partir duquel le film a été réalisé. Il n'y a donc aucune perte de matériau. Le deuxième avantage est lié aux films de GO transférés sur substrats. La formulation précédemment établie permet de déposer des films sur différents types de surfaces allant de surface de silicium hydrophile à des surfaces organiques hydrophobes (figure 2.46). Enfin, soulignons qu'il est également possible de transférer des films sur des surfaces de 8 pouces en réajustant la formulation de la solution (voir partie expérimentale - annexe). Le transfert sur de très grandes superficies est donc envisageable du point de vue de la stabilité des films verticaux mais nécessite cependant encore quelques étapes d'optimisation pour former des films homogènes de GO.

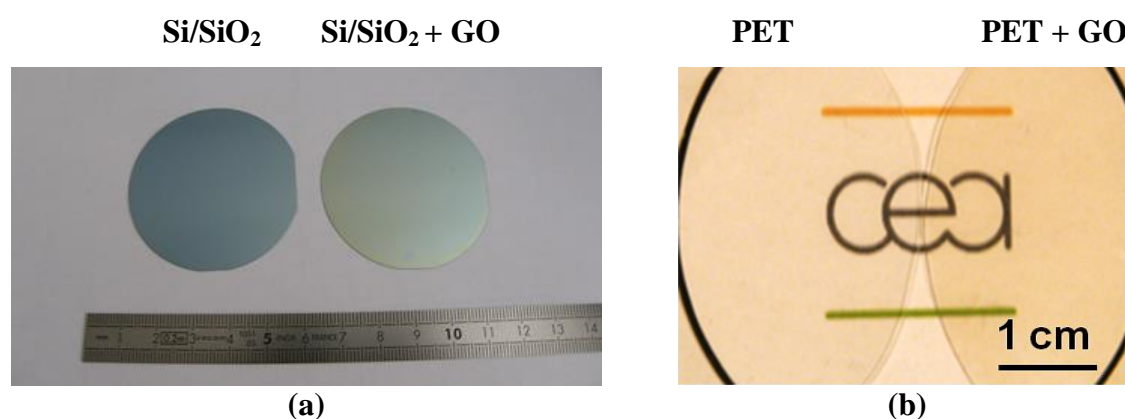


Figure 2.46- Photographies de films réalisés sur différents substrats. (a) Transfert sur silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$) et (b) transfert sur substrat flexible (PET - $\theta = 76^\circ$).

5. Comparaison des résultats sur le contrôle des films de GO

Le but de cette partie est de dresser un bilan sur l'assemblage des films de GO. Ce bilan doit nécessairement être réalisé à plusieurs échelles. La première comparaison à effectuer est à l'échelle du laboratoire, entre les différents assemblages de GO réalisés (GO1 et GO2). Il convient ensuite de comparer les résultats obtenus sur l'assemblage de grands feuillets (GO2) vis-à-vis des assemblages obtenus par d'autres méthodes, notamment par la méthode de Langmuir Blodgett. Enfin, un autre élément d'importance se situe au niveau des approches utilisées (films hémisphériques ou verticaux), nous présenterons les avantages et les inconvénients des deux techniques mises au point en comparaison des autres techniques traditionnellement utilisées.

Comparaison entre GO1 et GO2

Le premier point commun remarquable entre les films de GO1 et GO2 est sans aucun doute la faible quantité de plis et de feuillets froissés observés. Cette propriété essentielle au niveau de la réalisation des films est d'autant plus remarquable pour les assemblages de grands feuillets. Comme on peut le voir figure 2.47.a, que cela soit dans le cadre de la réalisation de films de petits (GO1) ou de grands feuillets (GO2), l'évolution de l'épaisseur totale des films est linéaire en fonction du nombre de couches déposées. La différence entre ces deux droites presque parfaites repose davantage sur un choix d'assemblage (feuillets se recouvrant très localement dans le cas de GO2) que sur une différence liée à la taille des feuillets.

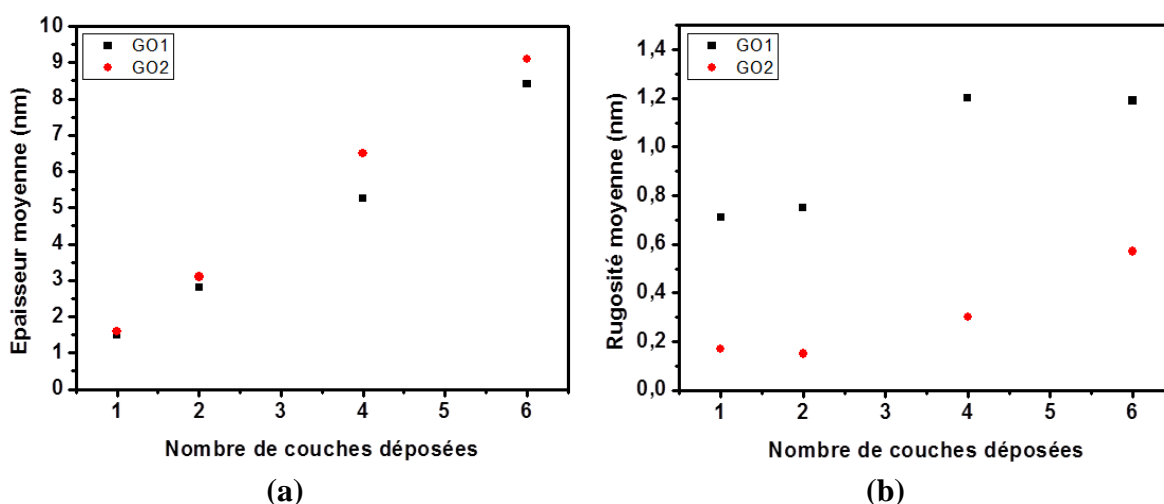


Figure 2.47 - Evolution (a) de l'épaisseur et (b) de la rugosité moyenne des films en fonction du nombre de couches déposées et des suspensions de GO1 et GO2 utilisées.

La rugosité des films est, quant à elle, différente entre les feuillets de GO1 et GO2. Cela n'est pas étonnant dans la mesure où le dépôt de grands feuillets non froissés et non pliés est naturellement favorable à l'obtention de faibles rugosités (les images AFM analysées étant systématiquement de $30 \times 30 \mu\text{m}$ pour GO1 et GO2). On constate cependant que les évolutions de rugosité sont très faibles dans les deux cas, même avec un nombre important de couches déposées.

Comparaisons des films de GO2 avec la littérature

La littérature fait état de nombreuses méthodes permettant d'assembler les feuillets de GO. Les défis inhérents aux dépôts de petits et de grands feuillets sont radicalement différents mais les notions de plis et de froissement des feuillets sont systématiquement évoquées. Ces problèmes sont d'une importance particulière avec l'émergence des assemblages de grands feuillets pour lesquels la conservation de la planéité est un objectif plus difficile à atteindre.

Parmi les méthodes utilisées la méthode de Langmuir Blodgett est considérée comme la technique de référence pour le dépôt de GO. Bien que son utilisation se développe, très peu de résultats sont disponibles dans la littérature concernant les épaisseurs et surtout les rugosités des films formés. Les travaux effectués par Zheng *et al.* mentionnent ces résultats, nous nous appuyons donc sur ces derniers pour comparer nos résultats avec ceux obtenus par le biais de la technique de Langmuir Blodgett.⁸⁰

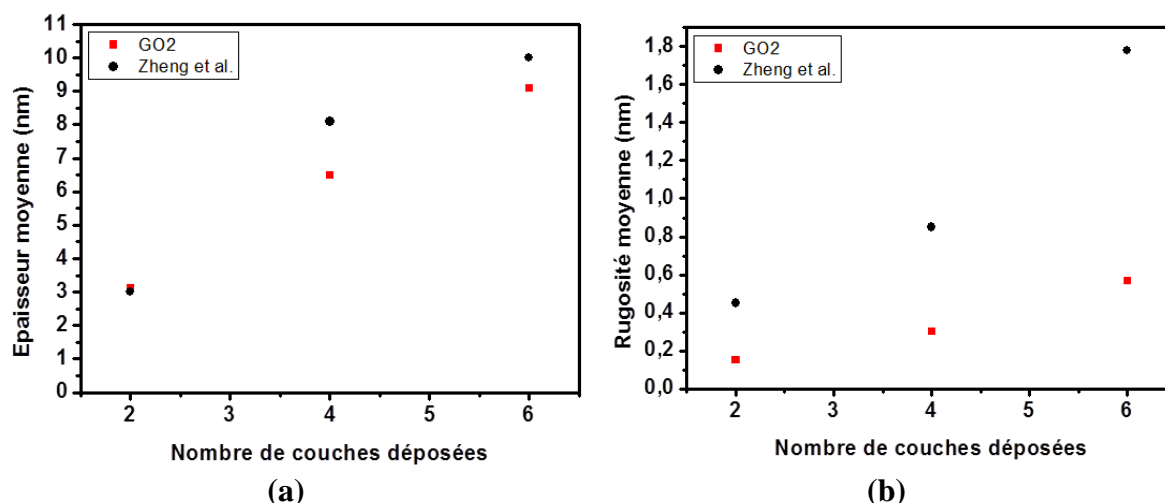


Figure 2.48 - Comparaison des résultats obtenus entre notre approche et la méthode Langmuir Blodgett.⁸⁰ Comparaison (a) des épaisseurs et (b) des rugosités moyennes obtenues en fonction du nombre de couches déposées.

Comme le montre la figure 2.48.a le premier avantage vient de l'évolution linéaire de l'épaisseur du film que l'on obtient par notre technique, nous permettant d'ajuster avec

davantage de précision les épaisseurs désirées mais également d'assurer un meilleur contact entre les feuillets de 2 couches superposées. L'évolution non linéaire observée dans le cas des films réalisés par Langmuir Blodgett est la conséquence d'une augmentation quadratique de la rugosité du film avec le nombre de couches déposées (figure 2.48.b). Tandis que la méthode de Langmuir Blodgett impose une immersion du substrat en milieux aqueux, piégeant par la même occasion de l'eau entre le substrat et les feuillets de GO, notre approche minimise cet inconvénient par « transfert direct » des feuillets situés à l'interface eau/air. Ainsi, par notre technique, il est possible d'obtenir des films épais extrêmement peu rugueux.

Comparaison entre les deux approches développées au laboratoire

Les deux techniques développées au laboratoire (film hémisphérique ou film vertical de tensioactifs) permettent de transférer sur différentes surfaces des grands feuillets de GO peu pliés et non froissés. Cependant, ces deux approches ne satisfont pas exactement au même cahier des charges.

Le transfert par film de tensioactifs hémisphérique (TFE-H) permet de déposer en une seule étape un film dense et homogène de GO sur une surface d'environ 1 cm². L'assemblage sur de plus grandes surfaces est réalisable par transfert de film vertical (TFE-V) mais nécessite naturellement un volume initial plus important et un second dépôt afin d'obtenir un film d'épaisseur homogène.

Un bilan qualitatif reprenant ces différents points est proposé dans le tableau 2.3. La comparaison avec les autres méthodes est établie dans le cadre d'assemblage de grands et de petits feuillets.

	TFE-H	TFE-V	Drop casting	Filtration	Spray coating	Dip coating	Spin coating	Langmuir	Rod coating
Equipement	●	●	●	●	●	●	●	○	○
Transfert sur tous types de substrats	●	●	●	⊙	⊙	⊙	●	⊙	⊙
Film sur de grandes surfaces	○	●	○	⊙	●	⊙	⊙	⊙	●
Faible consommation de GO	●	⊙	●	○	●	○	○	⊙	○
Dépôt homogène	●	●	○	●	●	⊙	⊙	●	●
Dépôt monocouche	●	⊙	⊙	○	⊙	⊙	●	●	⊙
Densité aisément ajustable	●	⊙	○	○	⊙	⊙	⊙	●	○
Evolution précise de l'épaisseur	●	●	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	●
Films peu rugueux	●	●	○	○	○	○	○	○	○

● : Accessible / Simple / Adapté

⊙ : Etape d'optimisation inévitable / Peu adapté

○ : Spécifique / Complicé / Pas adapté

Langmuir : Langmuir Blodgett

Tableau 2.3 - Evaluation du potentiel des méthodes de Transfert de Films Epais par film Hémisphérique (TFE-H) et film Vertical (TFE-V) et comparaison à d'autres méthodes traditionnellement utilisées.

Conclusion

Les dimensions des feuillets synthétisés par voie liquide à partir de graphite représentent un enjeu majeur pour l'intégration de graphène bas coût dans de futurs dispositifs, notamment pour l'optoélectronique. Une solution à ce problème de dimension des feuillets passe par la voie de l'oxydation du graphite suivie de l'exfoliation en feuillets de GO. L'optimisation des techniques d'exfoliation permet ainsi d'obtenir des feuillets de très grandes dimensions. L'obtention de grands feuillets, couplée au fait que leur épaisseur reste de l'ordre du nanomètre, fait que l'assemblage de ces nano-objets représente un défi aussi majeur qu'incontournable. A l'heure actuelle, la méthode de Langmuir Blodgett est de loin la méthode de référence lorsqu'il s'agit d'assembler des monocouches de grands feuillets de GO. Cependant, cette technique est limitée lorsqu'il s'agit d'assembler des multicouches puisqu'une augmentation significative de la rugosité est observée avec le nombre de couches déposées. La méthode développée au laboratoire propose une nouvelle approche particulièrement efficace pour l'assemblage de monocouche mais également de multicouches de petits et de très grands feuillets de GO. Pour l'assemblage des grands feuillets nous avons fait évoluer cette approche afin d'en tirer pleinement avantage. En effet, par transfert d'un film stabilisé par des feuillets de GO amphiphiles et par une faible quantité de molécules tensioactives nous avons notamment montré qu'il est possible d'obtenir des multicouches extrêmement peu rugueuses de grands feuillets de GO avec un contrôle précis de l'épaisseur du film réalisé. De plus, par un changement de géométrie du film de tensioactifs, notre approche est utilisée pour la réalisation de films homogènes à l'échelle de substrats de plusieurs centimètres de diamètre. Notre approche possède donc des avantages certains pour l'assemblage de feuillets de GO et apporte des solutions concrètes aux problèmes de rugosité et d'ajustement d'épaisseurs rencontrés par les autres techniques de dépôt de GO en solution.

A ce stade les films sont isolants puisque composés de GO, il s'agit donc à présent de réduire ces films à morphologie contrôlée afin de les convertir en électrodes transparentes.

Références bibliographiques

- Wallace, P. R., The Band Theory of Graphite. *Physical Review* **1947**, 71 (9), 622-634.
- Bommel, A. J. V.; Crombeen, J. E.; Tooren, A. V., LEED and Auger electron observations of the SiC(0001) surface. *Surface Science* **1975**, 48 (2), 463-472.
- Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E., Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon* **1986**, 24 (2), 241-245.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D. Z., Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306, 666-669.
- Geim, A. K., Graphene: Status and Prospects. *Science* **2009**, 324 (5934), 1530-1534
- Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* **2010**, 22, 3906-3924.
- Loh, K. P.; Bao, Q.; Ang, P. K.; Yang, J., The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20 (12), 2277-2289.
- Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K., Graphene as Transparent Electrode Material for Organic Electronics. *Advanced Materials* **2011**, 23 (25), 2779-2795.
- Rollings, E.; Gweon, G.-H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S.; McChesney, J. L.; Hussain, B. S.; Fedorov, A. V.; First, P. N.; Heer, W. A. d.; Lanzara, A., Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67 (9-10), 2172-2177.
- Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils *Science* **2009**, 324, 1312-1314.
- Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, 574-578.
- Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 563-568.
- Khan, U.; O'Neill, A.; Lotya, M.; De, S.; Coleman, J. N., High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene. *Small* **2010**, 6 (7), 864-871.
- Khan, U.; Porwal, H.; O'Neill, A.; Nawaz, K.; May, P.; Coleman, J. N., Solvent-Exfoliated Graphene at Extremely High Concentration. *Langmuir* **2011**, 27 (15), 9077-9082.
- Wang, X.; Fulvio, P. F.; Baker, G. A.; Veith, G. M.; Unocic, R. R.; Mahurin, S. M.; Chi, M.; Dai, S., Direct exfoliation of natural graphite into micrometre size few layers graphene sheets using ionic liquids. *Chemical Communications* **2010**, 46, 4487-4489.
- Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamillo, S.; Bon, S. B.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A., High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 3428-3431
- Shang, N. G.; Papakonstantinou, P.; Sharma, S.; Lubarsky, G.; Li, M.; McNeill, D. W.; Quinn, A. J.; Zhou, W.; Blackley, R., Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding. *Chemical Communications* **2012**, 48, 1877-1879.
- Lotya, M.; Hernandez, Y.; King, P. J.; Smith, R. J.; Nicolosi, V.; Karlsson, L. S.; Blighe, F. M.; De, S.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N., Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (10), 3611-3620.
- De, S.; King, P. J.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Doherty, E. M.; Hernandez, Y.; Duesberg, G. S.; Coleman, J. N., Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions. *Small* **2010**, 6 (3), 458-464.
- Guardia, L.; Fernández-Merino, M. J.; Paredes, J. I.; Solís-Fernández, P.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., High-throughput production of pristine graphene in an aqueous dispersion assisted by non-ionic surfactants. *Carbon* **2011**, 49 (5), 1653-1662.

21. Smith, R. J.; Lotya, M.; Coleman, J. N., The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants *New Journal of Physics* **2010**, 12, 125008.
22. Backes, C.; Bosch, S.; Mundloch, U.; Hauke, D. F.; Hirsch, P. D. A., Density Gradient Ultracentrifugation on Carbon Nanotubes According to Structural Integrity as a Foundation for an Absolute Purity Evaluation. *Chemical Physics and Physical Chemistry* **2011**, 12 (14), 2576-2580.
23. Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C., Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 60-65.
24. Vallés, C.; Drummond, C.; Saadaoui, H.; Furtado, C. A.; He, M.; Roubeau, O.; Ortolani, L.; Monthieux, M.; Pénicaud, A., Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (47), 15802-15804.
25. Catheline, A.; Vallés, C.; Drummond, C.; Ortolani, L.; Morandi, V.; Marcaccio, M.; Iurlo, M.; Paolucci, F.; Pénicaud, A., Graphene solutions. *Chemical Communications* **2011**, 47, 5470-5472.
26. Shih, C.-J.; Vijayaraghavan, A.; Krishnan, R.; Sharma, R.; Han, J.-H.; Ham, M.-H.; Jin, Z.; Lin, S.; Paulus, G. L. C.; Reuel, N. F.; Wang, Q. H.; Blankschtein, D.; Strano, M. S., Bi- and trilayer graphene solutions. *Nature Nanotechnology* **2011**, 6, 439-445.
27. Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H., Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductors *Science* **2008**, 319, 1229-1232.
28. Li, X.; Zhang, G.; Bai, X.; Sun, X.; Wang, X.; Wang, E.; Dai, H., Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 538-542.
29. Dhakate, S. R.; Chauhan, N.; Sharma, S.; Tawale, J.; Singh, S.; Sahare, P. D.; Mathur, R. B., An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite. *Carbon* **2011**, 49 (6), 1946-1954.
30. Kuzmenko, A. B.; Heumen, E. v.; Carbone, F.; Marel, D. v. d., Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters* **2008**, 100 (11), 117401.
31. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, 320 (5881), 1308.
32. Green, A. A.; Hersam, M. C., Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation. *Nano Letters* **2009**, 9 (12), 4031-4036.
33. Liang, Y. T.; Hersam, M. C., Highly Concentrated Graphene Solutions via Polymer Enhanced Solvent Exfoliation and Iterative Solvent Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 17661-17663.
34. Coleman, J. N., Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46 (1), 14-22.
35. Brodie, B. C., On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions Royal Society London* **1859**, 149, 249-259.
36. Staudenmaier, L., Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, 31 (2), 1481-1487.
37. Hummers, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (6), 1339.
38. Compton, O. C.; Nguyen, S. T., Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* **2010**, 6 (6), 711-723.
39. Lakshminarayanan, P. V.; Toghiani, H.; Jr., C. U. P., Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon* **2004**, 42 (12-13), 2433-2442.
40. Koch, K. R., Oxidation by Mn₂O₇: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *Journal of Chemical Education* **1982**, 59, 973-974.
41. Ozbas, B.; O'Neill, C. D.; Register, R. A.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Adamson, D. H., Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2012**, 50 (13), 910-916.
42. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* **2006**, 44 (15), 3342-3347.
43. Hill, C. M.; Zhu, Y.; Pan, S., Fluorescence and Electroluminescence Quenching Evidence of Interfacial Charge Transfer in Poly (3-hexylthiophene): Graphene Oxide Bulk Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano* **2011**, 5 (2), 942-951.
44. Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D., Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. *Langmuir* **2008**, 24 (19), 10560-10564.
45. Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 6592-6594.

46. Zhou, X.; Liu, Z., A scalable, solution-phase processing route to graphene oxide and graphene ultralarge sheets. *Chemical Communications* **2010**, 46, 2611-2613.
47. Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (17), 8535-8539.
48. Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* **2009**, 47, 493-499.
49. Lv, W.; Tang, D.-M.; He, Y.-B.; You, C.-H.; Shi, Z.-Q.; Chen, X.-C.; Chen, C.-M.; Hou, P.-X.; Liu, C.; Yang, Q.-H., Low-Temperature Exfoliated Graphenes: Vacuum-Promoted Exfoliation and Electrochemical Energy Storage. *ACS Nano* **2009**, 3, 3730-3736.
50. Hofmann, U.; Holst, R., Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1939**, 72 (4), 754-771.
51. Ruess, G., Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie* **1947**, 76 (3-5), 381-417.
52. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (11), 2740-2749.
53. Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S., The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 228-240.
54. Scholz, W.; Boehm, H. P., Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, 369 (3-6), 327-340.
55. Nakajima, T.; Mabuchi, A.; Hagiwara, R., A new structure model of graphite oxide. *Carbon* **1988**, 26 (3), 357-361.
56. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J., Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 4477-4482.
57. Rodríguez, A. M.; Jiménez, P. S. V., Some new aspects of graphite oxidation at 0°C in a liquid medium. A mechanism proposal for oxidation to graphite oxide. *Carbon* **1986**, 24 (2), 163-167.
58. He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A., A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* **1998**, 287 (1-2), 53-56.
59. Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M., New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* **2009**, 1, 403-408.
60. Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A., Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. *Advanced Materials* **2010**, 22 (40), 4467-4472.
61. Dimiev, A. M.; Alemany, L. B.; Tour, J. M., Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model. *ACS Nano* **2013**, 7 (1), 576-588.
62. Kim, S.; Zhou, S.; Hu, Y.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Berger, C.; Heer, W. d.; Bongiorno, A.; Riedo, E., Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. *Nature Materials* **2012**, 11, 544-549.
63. Kim, J.; Cote, L. J.; Kim, F.; Yuan, W.; Shull, K. R.; Huang, J., Graphene Oxide Sheets at Interfaces. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 8180-8186.
64. Kim, F.; Cote, L. J.; Huang, J., Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly. *Advanced Materials* **2010**, 22 (17), 1954-1958.
65. Böker, A.; He, J.; Emrick, T.; Russell, T. P., Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Soft Matter* **2007**, 3, 1231-1248.
66. Cote, L. J.; Kim, F.; Huang, J., Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 1043-1049.
67. Bai, H.; Li, C.; Wang, X.; Shi, G., On the Gelation of Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115 (13), 5545-5551.
68. Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S., The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **2007**, 446, 60-63.
69. Larciprete, R.; Fabris, S.; Sun, T.; Lacovig, P.; Baraldi, A.; Lizzit, S., Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (43), 17315-17321.
70. Lin, X.; Shen, X.; Zheng, Q.; Yousefi, N.; Ye, L.; Mai, Y.-W.; Kim, J.-K., Fabrication of Highly-Aligned, Conductive, and Strong Graphene Papers Using Ultralarge Graphene Oxide Sheets. *ACS Nano* **2012**, 6 (12), 10708-10719.

71. Zhao, J.; Pei, S.; Ren, W.; Gao, L.; Cheng, H.-M., Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5245-5252.
72. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 270-274.
73. Venugopal, G.; Krishnamoorthy, K.; Mohan, R.; Kim, S.-J., An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *132* (1), 29-33.
74. Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B., A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Letters* **2007**, *7* (11), 3394-3398.
75. Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K., Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* **2008**, *8* (1), 323-327.
76. Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y., Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 463-470.
77. Wang, J.; Liang, M.; Fang, Y.; Qiu, T.; Zhang, J.; Zhi, L., Rod-Coating: Towards Large-Area Fabrication of Uniform Reduced Graphene Oxide Films for Flexible Touch Screens. *Advanced Materials* **2012**, *24* (21), 2874-2878.
78. Gengler, R. Y. N.; Veligura, A.; Enotiadis, A.; Diamanti, E. K.; Gournis, D.; Józsa, C.; Wees, B. J. v.; Rudolf, P., Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir-Schaefer Approach. *Small* **2010**, *6* (1), 35-39.
79. An, S. J.; Zhu, Y.; Lee, S. H.; Stoller, M. D.; Emilsson, T.; Park, S.; Velamakanni, A.; An, J.; Ruoff, R. S., Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1* (8), 1259-1263.
80. Zheng, Q.; Ip, W. H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K. K.; Li, Z.; Kim, J.-K., Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir-Blodgett Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 6039-6051.
81. Azevedo, J.; Costa-Coquelard, C.; Jegou, P.; Yu, T.; Benattar, J.-J., Highly Ordered Monolayer, Multilayer, and Hybrid Films of Graphene Oxide Obtained by the Bubble Deposition Method. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 14678-14681.
82. Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 101-105.
83. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press: San Diego, 1992.
84. Hamley, I. W., *Introduction to Soft Matter: Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*. 2nd ed.; Wiley: New York, 2007.
85. Jones, R. A. L., *Soft Condensed Matter*. 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, 2002.
86. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155-158.
87. Wang, S. J.; Geng, Y.; Zheng, Q.; Kim, J.-K., Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon* **2010**, *48*, 1815-1823.
88. Wang, X.; Zhi, L.; Tsao, N.; Tomovic, Z.; Li, J.; Müllen, K., Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2990-2992.
89. Kim, Y.-K.; Min, D.-H., Durable Large-Area Thin Films of Graphene/Carbon Nanotube Double Layer as a Transparent Electrode. *Langmuir* **2009**, *25* (19), 11302-11306.
90. Costa-Coquelard, C.; Jegou, P.; Benattar, J.-J., Role of substrate wettability in the "bubble deposition method" applied to the cerium vanadium nanowire films. *Langmuir* **2011**, *27* (8), 4397-4402.
91. Tang, G.; Zhang, X.; Yang, S.; Derycke, V.; Benattar, J.-J., New Confinement Method for the Formation of Highly Aligned and Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Monolayers. *Small* **2010**, *6* (14), 1488-1491.
92. Andreatta, G.; Cousty, J.; Benattar, J.-J., Line tension action on 2D networks of gold nanoparticles obtained by the Bubble Deposition Method. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3571-3573.
93. Cote, L. J.; Kim, J.; Zhang, Z.; Sun, C.; Huang, J., Tunable assembly of graphene oxide surfactant sheets: wrinkles, overlaps and impacts on thin film properties. *Soft Matter* **2010**, *6* (24), 6096-6101.

94. Liu, Z.-B.; Xu, Y.-F.; Zhang, X.-Y.; Zhang, X.-L.; Chen, Y.-S.; Tian, J.-G., Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (29), 9681-9686.
95. Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.; Yang, X.; Zhao, H., Exfoliated Graphite Oxide Decorated by PDMAEMA Chains and Polymer Particles. *Langmuir* **2009**, 25 (19), 11808-11814.

Chapitre 3

Réduction et caractérisation des films de graphène oxydé

Introduction	115
1. Réduction du graphène oxydé : Etat de l'art et stratégie adoptée	116
1.1. Critères d'évaluation de la réduction	116
1.2. Les voies de réduction.....	118
1.3. Mécanismes de réduction	124
1.4. Stratégie de réduction adoptée au cours de cette thèse.....	129
2. Evaluation des propriétés électriques et optiques du graphène oxydé après réductions	134
2.1. Evaluation de la conductivité par SECM	134
2.2. Etude de la réduction à l'échelle des feuillets individuels.....	138
2.3. Réalisation d'électrodes transparentes	143
3. Comparaison des propriétés opto-électriques des électrodes carbonées	149
3.1. Comparaison entre films de rGO	149
3.2. Comparaison entre électrodes carbonées	151
Conclusion.....	153
Références bibliographiques.....	154

*« Dans les sciences, le chemin est plus important
que le but. Les sciences n'ont pas de fin. »*

Erwin Chargaff

Introduction

Comme mentionné précédemment, l'oxydation du graphite suivie de son exfoliation en graphène oxydé est actuellement l'une des voies les plus explorées pour l'obtention de graphène en grande quantité. Cependant, du fait de l'oxydation et de l'altération de la structure sp^2 du plan carboné, le GO synthétisé est électriquement isolant. Une étape de réduction est donc indispensable afin de restaurer des propriétés électriques qui, à défaut d'être celles du graphène idéal, satisfont aux critères requis pour certaines applications à grande échelle. La section 1 de ce chapitre est dédiée à l'évolution des propriétés optiques et électriques du GO, lors des étapes de réduction. Nous examinons notamment les principales caractéristiques des différentes voies de réduction ainsi que les mécanismes impliqués. Nous présentons enfin les enjeux et les stratégies établies et optimisées au cours de cette thèse.

Dans la section 2, nous présentons nos résultats sur la mesure des propriétés électriques à l'échelle des feuillets isolés et des films de Graphène Oxydé réduit (rGO). Nous commençons par introduire une nouvelle technique d'analyse : la SECM (*Scanning Electrochemical Microscopy*) permettant la cartographie en conductivité de films de rGO. L'influence des conditions de réduction sur les propriétés électriques est ensuite évaluée à l'échelle de feuillets individuels. Nous présentons enfin les effets de la réduction à l'échelle des films continus en ajoutant au critère de conductivité le critère de transparence. Par ajustement de différents paramètres expérimentaux (épaisseurs des films, conditions de réduction) nous montrons comment il est possible d'ajuster les performances des électrodes transparentes réalisées.

Enfin, la section 3 est dédiée à une comparaison des propriétés des différents films carbonés. Nous comparons tout d'abord les électrodes à bases de rGO préparées à partir de petits et de grands feuillets avant de situer nos résultats vis-à-vis de la littérature. Enfin, nous proposons une vision plus globale prenant en compte les performances d'électrodes réalisées par assemblage d'autres nano-objets carbonés (graphène exfolié en solution et nanotubes de carbone).

1. Réduction du graphène oxydé : Etat de l'art et stratégie adoptée

Graphène Oxydé (GO), Graphène Oxydé réduit (rGO) et graphène sont des matériaux aux propriétés fondamentalement différentes. L'objectif étant idéalement d'obtenir du rGO aux propriétés similaires à celles du graphène, il est nécessaire de pouvoir évaluer ses propriétés optiques, électriques, chimiques et morphologiques lors de l'étape de réduction.

Afin de désoxygéner le GO de multiples voies de réduction ont été explorées : chimiques¹⁻⁵, thermiques^{6, 7}, photothermiques⁸ ou encore photocatalytiques.⁹ Par souci de concision nous nous focalisons dans cette partie sur les enjeux des réductions chimiques et thermiques. Nous présentons ensuite les différents mécanismes impliqués dans ces approches : l'élimination des groupements oxygénés et la restauration des domaines sp^2 . Sur la base de ces informations, nous explicitons les démarches envisagées au cours de cette thèse et les voies de réduction adoptées.

1.1. Critères d'évaluation de la réduction

1.1.1. Evolution des propriétés optiques

L'évolution des propriétés optiques, lorsque le GO est réduit, est très significative et peut se faire tant à l'échelle des suspensions colloïdales qu'à celle des films réalisés.¹⁰ A l'échelle des suspensions colloïdales, la réduction des feuillets entraîne la formation d'un précipité noir. Ce précipité témoigne de l'augmentation du caractère hydrophobe du rGO due à l'élimination d'une partie des fonctions oxygénées.³ Plusieurs voies ont été développées afin d'éviter la formation de ce précipité et obtenir des suspensions stables de rGO.¹¹⁻¹⁴ Comme le montre la figure 3.1.a, l'ajout d'un agent stabilisant (ici un polymère) permet d'obtenir des suspensions stables de rGO réduit en milieu aqueux.

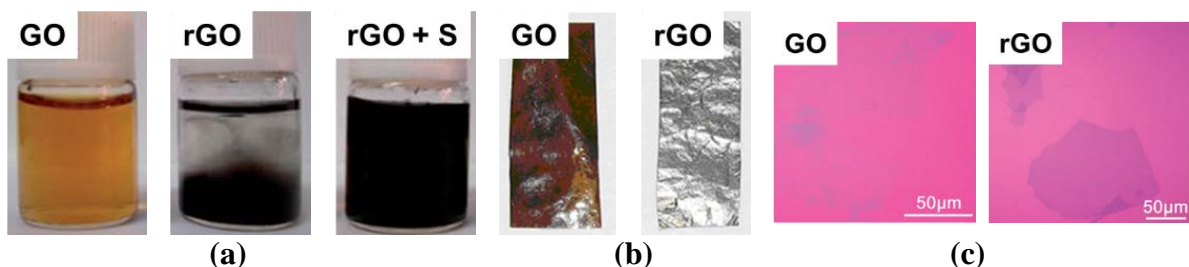


Figure 3.1 - Différences de propriétés optiques entre GO et rGO. (a) Solutions colloïdales de GO, rGO et rGO stabilisé par un polymère (de gauche à droite).¹³ (b) Films de GO (gauche) et de rGO (droite).¹⁵ (c) Images en microscopie optique de GO (gauche) et rGO (droite).¹⁶

Lors de la réduction, un film de GO initialement de couleur marron acquiert une apparence métallique (Figure 3.1.b).¹⁵ Cette évolution des propriétés du matériau est notable lors de l'analyse au microscope optique.¹⁶ Comme le montre la figure 3.1.c, le contraste observé est bien meilleur après réduction. Il est également important de souligner que la couleur noire observée après réduction n'est en aucun cas gage de la qualité de cette dernière. En effet, l'évolution de couleur se fait dès les premiers stades de réduction du GO, alors que les propriétés électriques sont encore très peu améliorées.

1.1.2. Evolution des propriétés électriques

L'évaluation des propriétés électriques lors de la réduction se fait par différents moyens et à différentes échelles. Les propriétés électriques dont fait état la littérature sont présentées au travers des conductivités (σ ; S/m) ou des résistances (Ω ou Ω/sq) mesurées à l'échelle des feuillets individuels et des films continus (R_f). Comme indiqué au chapitre 1 dans le cas des films de NTCs, la résistance par carré des films est une unité fréquemment utilisée ; elle est reliée directement à la conductivité des films par l'équation $R_f = 1 / (\sigma t)$ (où t est l'épaisseur du film).

La conductivité à l'échelle des feuillets individuels peut être évaluée par des mesures deux ou quatre pointes après différents procédés de lithographie. La meilleure conductivité obtenue dans ce domaine est d'environ 350 S/cm.^{17, 18} Parmi les électrodes transparentes à base de rGO les plus performantes nous pouvons citer celles obtenues par assemblage de très grands feuillets de GO suivi d'une réduction chimique à l'acide iodhydrique (HI). Les meilleures électrodes ainsi formées présentent une résistance d'environ 1.3 k Ω/sq pour une transparence de 86 % (mesurée à 550 nm).¹⁶

1.1.3. Evolution des propriétés chimiques et morphologiques

L'élimination des groupements oxygénés lors de l'étape de réduction entraîne une profonde modification du matériau. Le premier changement concerne le ratio du nombre d'atomes de carbone sur le nombre d'atomes d'oxygène (ratio noté C/O dans la suite de ce manuscrit). En effet, tandis qu'après synthèse ce ratio est compris entre 2 et 4 (en fonction des conditions utilisées),^{19, 20} la réduction augmente naturellement ce rapport. Les réductions les plus efficaces font état d'un ratio supérieur à 10 ; la référence en terme d'élimination des fonctions oxygénées a été établie à 246 suite à une réduction chimique complétée par un recuit à 1100 °C.²¹ Cependant, comme nous le verrons par la suite,

l'efficacité de la désoxygénation n'assure pas, à elle seule, un bon recouvrement des propriétés électriques.

L'analyse par XPS permet également de suivre l'évolution et le type de groupements chimiques présents après réduction. La déconvolution exacte des pics XPS est relativement complexe compte-tenu du nombre de groupements oxygénés présents. Les spectres XPS sont généralement attribués à 4 types de liaisons : C=C et C-C (~ 284 eV), C-O et C-OH (époxydes et hydroxyles ; ~ 285-287 eV), C=O (carbonyles ; ~ 287-288 eV) et HO-C=O (carboxyliques ; ~ 290 eV). Comme nous le verrons par la suite la déconvolution des spectres peut s'avérer plus complexe.

Lors de la réduction, l'élimination des groupements oxygénés situés de part et d'autre du plan carboné entraîne une diminution de l'épaisseur du feuillet et peut altérer la matrice carbonée (départ d'atomes de carbone sous forme de CO et CO₂). La spectroscopie Raman et l'imagerie AFM sont des outils de choix permettant d'évaluer les propriétés structurales et morphologiques du rGO.

1.2. Les voies de réduction

Dans cette partie nous proposons une brève synthèse des principales voies de réduction chimiques et/ou thermiques, mono et multi-étapes.

1.2.1. Les réductions chimiques

L'équipement nécessaire à la réduction chimique du GO est bien moins spécifique que celui requis pour réduire à haute température. Par conséquent, même si la réduction chimique ne permet pas d'atteindre d'aussi bonnes propriétés électriques que lors de recuits à haute température, elle représente néanmoins un moyen accessible et peu cher pour la production en grande quantité de rGO.

D'un point de vue historique citons en premier lieu la réduction à l'hydrazine (N₂H₄). Ce composé avait déjà prouvé son efficacité pour réduire du graphite oxydé avant même l'apparition du graphène.²² Les premiers travaux significatifs combinant GO et hydrazine sont ceux effectués par Stankovich *et al.* en 2007.³ Lorsque l'hydrazine est ajoutée à une suspension colloïdale, la réduction entraîne une agglomération des feuillets de rGO, comme indiqué partie 1.1. Après séchage, la poudre noire obtenue présente un ratio C/O de 10. L'utilisation de l'hydrazine ou de ses dérivés (l'hydrazine monohydraté ou la diméthylhydrazine) s'est ensuite généralisée.^{1, 23, 24} La conductivité la plus importante reportée pour un film obtenu uniquement avec du rGO réduit par de l'hydrazine est de

99.6 S/cm avec un ratio C/O d'environ 12.5.²⁵ Cependant, cette poudre de rGO n'est pas compatible avec les techniques d'assemblage de films ultrafins, c'est pourquoi des études ont été menées afin d'obtenir des suspensions stables de rGO. Cette stabilité a pu être atteinte par l'utilisation de polymères ou encore par l'ajustement de la charge des feuillets.^{2, 23} La toxicité de l'hydrazine représente cependant un frein majeur à son utilisation à grande échelle. D'autres voies ont donc été explorées. La première que l'on peut citer consiste en la réduction du GO par de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH).²⁶ La démonstration de l'efficacité de la désoxygénation du GO a été réalisée par Fan *et al.* en milieu aqueux et à température modérée (50-90 °C). Certains travaux ont d'ailleurs combiné les réductions au KOH et à l'hydrazine afin d'obtenir des suspensions stables de rGO à des concentrations d'environ 7 mg/mL.²⁷

Le borohydrure de sodium (NaBH_4) est également entré dans la grande famille des réducteurs du GO, la réduction par le NaBH_4 étant davantage efficace que la réduction au N_2H_4 .⁵ A l'heure actuelle, la réduction chimique la plus efficace en termes de propriétés électriques du rGO consiste à utiliser l'acide iodhydrique (HI).^{15, 28} L'intérêt de cette approche s'étend de la réduction en phase liquide à la réduction en phase vapeur de films par l'utilisation d'un mélange de HI et d'acide acétique.²⁸ La conductivité d'une poudre réduite en phase vapeur est de 304 S/cm et la conductivité des films épais de rGO formés est environ 17 fois plus grande que celle obtenue après réduction au N_2H_4 dans les mêmes conditions. Par ailleurs, la fragmentation des films épais lorsqu'ils sont immergés dans une solution de HI est nettement moins violente et rapide que celle observée pour les réductions par NaBH_4 et N_2H_4 (figure 3.2).

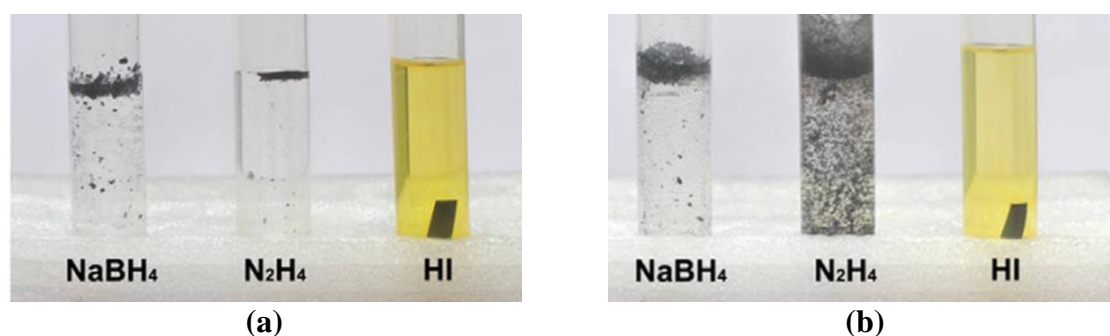


Figure 3.2 - Réduction de films épais de GO avec différents réducteurs par (a) immersion durant 10 minutes et (b) immersion durant 16 h.¹⁵

En dehors des réductions effectuées aux N_2H_4 , NaBH_4 et HI, de nombreuses réactions ont été testées et se sont révélées plus ou moins efficaces en termes de conductivité du rGO obtenu. Sans faire une liste exhaustive, nous pouvons mentionner les réductions réalisées en utilisant de l'hydroxylamine,²⁹ de l'hydroquinone,³⁰ des métaux^{31, 32} ou en ayant recours à la photocatalyse,⁹ à des procédés solvothermiques⁴ ou encore à l'électrochimie.³³

1.2.2. Les réductions thermiques

Malgré la diversité des réductions envisagées, l'élimination des groupements oxygénés n'est pas totale après une étape de réduction chimique. La possibilité d'éliminer ces fonctions et de restaurer la structure sp^2 a également été envisagée par le biais de recuits.

Influence de la température

La température utilisée lors du recuit influence bien sûr l'efficacité de la réduction mais également la qualité du rGO obtenu. En effet, prenons l'exemple de l'expansion thermique présentée au chapitre 2. Cette technique permet simultanément d'exfolier le graphite oxydé et de réduire les feuillets lors d'un chauffage très rapide ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C/min}$).³⁴ Cependant, les feuillets obtenus sont petits, froissés et la formation de CO et de CO_2 durant l'étape d'exfoliation entraîne l'obtention de feuillets de rGO très defectueux. La conductivité de ces feuillets est très faible (entre 10 et 23 S/cm), indiquant que si les feuillets sont réduits par les hautes températures utilisées, cette approche conduit également à une dégradation de leur structure. Ces voies combinant en une seule étape exfoliation et réduction sont donc restées assez marginales dans la littérature.

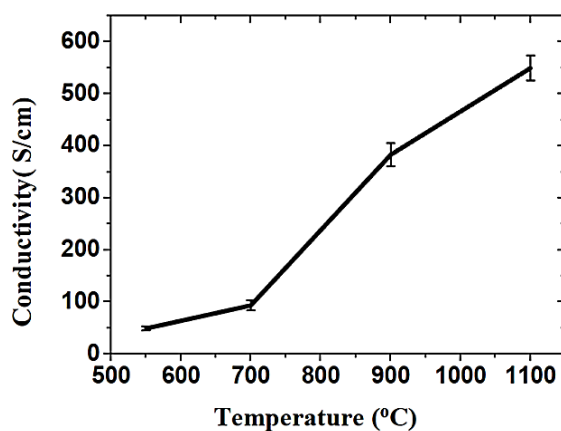


Figure 3.3 - Exemple d'évolution de la conductivité d'un film de GO en fonction de la température de recuit.³⁵

La figure 3.3 montre l'évolution importante de la conductivité d'un film de GO en fonction de la température de recuit considérée. Tandis que la conductivité du film n'est que de 50 S/cm après recuit à 550 °C, elle atteint 550 S/cm après un recuit à 1100 °C. On remarque par ailleurs une importante évolution des propriétés électriques du film pour des températures supérieures à 700 °C.³⁵

Influence de l'atmosphère

Lors du recuit, le GO peut être réduit dans des atmosphères différentes : ultravide, atmosphère inerte ou atmosphère réductrice. Toute trace d'oxygène est naturellement préjudiciable lorsque les films sont recuits à haute température. Becerril a très tôt démontré qu'il est nécessaire d'utiliser un vide de bonne qualité pour réduire les films de GO à haute température.⁷ La problématique liée à la présence de traces d'oxygène se retrouve d'ailleurs pour les recuits effectués sous gaz inertes.³⁵ Nous avons-nous même constaté à nos dépens le caractère critique des traces d'oxygène lors des recuits puisque les trois premiers fours utilisés auprès de collaborateurs ont mené à la destruction des films de GO lors de recuits à plus de 800 °C, sous vide ou sous argon.

Dans la catégorie des réductions effectuées sous atmosphère réductrice on trouve les réductions effectuées sous hydrogène. Les résultats expérimentaux et théoriques débouchent sur la même conclusion : les réductions effectuées dans un mélange d'argon et d'hydrogène sont plus efficaces que celles effectuées dans de l'argon pur.^{36, 37} Pour un GO présentant initialement un ratio C/O de 2.8, ce rapport évolue à 6.8 lors d'un recuit à 500 °C et 11.4 lors d'un recuit à 1000 °C sous argon. Les recuits aux mêmes températures mais en présence d'hydrogène mènent, quant à eux, à l'obtention de ratios allant de 7.3 (500 °C) à 12.4 (1000 °C).³⁶

Dans les travaux de Li *et al.* on observe simultanément un dopage à l'azote et une réduction des feuillets de GO lorsque ces derniers sont réduits en présence d'ammoniac (2 Torr ; NH₃/Ar (10% NH₃)).³⁸ L'utilisation de sources carbonées a également été envisagée pour la réparation à haute température des films de rGO. Lopez *et al.*,¹⁸ ainsi que Gengler *et al.*,³⁹ se sont intéressés à l'amélioration de la conductivité des films de GO par l'utilisation d'éthylène. Les travaux de Su *et al.* reposent quant à eux sur l'insertion de vapeur d'alcool à haute température permettant de réaliser des films transparents de rGO de faible résistance (15 kΩ/sq pour une transparence supérieure à 96 %).⁴⁰

Réductions localisées

La réduction du GO peut être réalisée sans recours à un four traditionnel. Certaines études font appel à l'irradiation lumineuse afin de réduire localement des films de GO.^{8, 41} Les travaux de Cote *et al.* font mention de la désoxygénation induite par le flash d'un appareil photographique (lampe xénon), celle-ci s'accompagnant d'un changement de couleur évident du film (figure 3.4.a).⁸ Cette désoxygénation est également caractérisée par une expansion significative de l'épaisseur du film de rGO (d'un facteur 10 environ) due à la production extrêmement rapide de gaz. La conductivité du film résultant est d'environ

10 S/cm (ce qui n'est pas compétitif au regard des autres méthodes). Par l'utilisation d'un masque, il est alors possible de réduire localement des films de GO (figure 3.4.b).

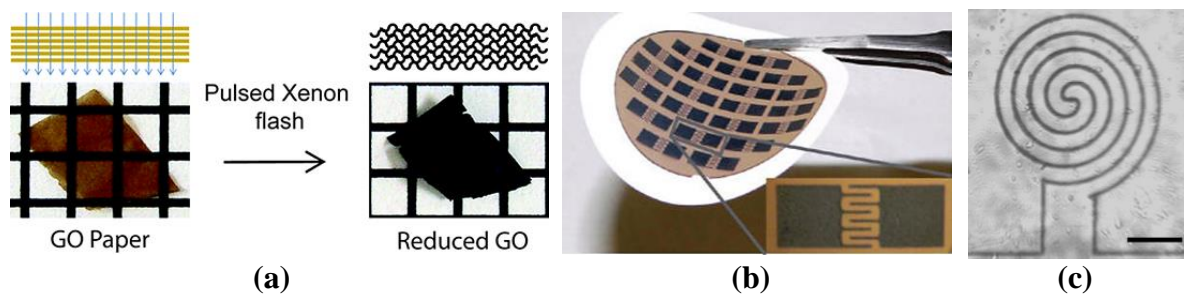


Figure 3.4 - Réductions de films épais de GO par (a-b) flash d'un appareil photo (lampe xénon)⁸ et (c) laser femtoseconde (échelle 10 μm).⁴¹

La photo-réduction a d'ailleurs franchi une étape supplémentaire grâce aux travaux de Zhang *et al.*⁴¹ Dans ces travaux, l'utilisation d'un laser femtoseconde permet : *i*) de réduire extrêmement localement et *ii*) de réduire à plus haute température. Comme le montre la figure 3.4.c, il est ainsi possible de créer des pistes conductrices (d'environ 256 S/cm) au sein des films de GO.

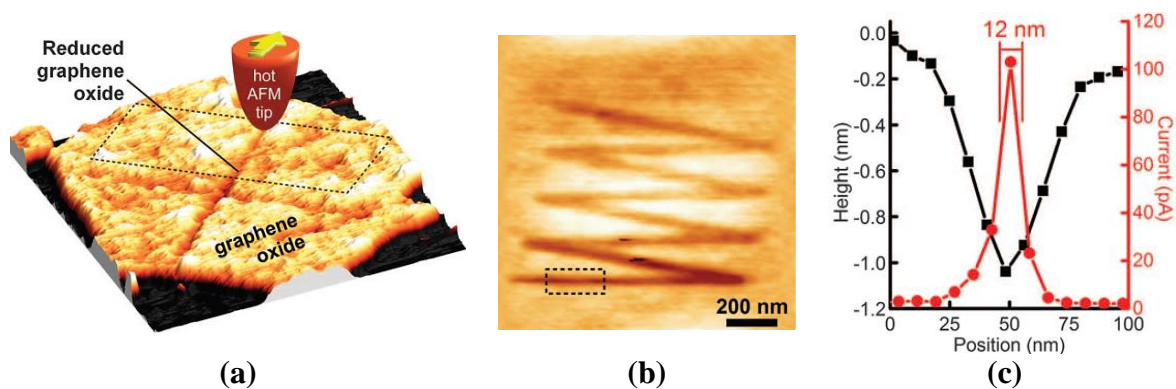


Figure 3.5 - Réduction locale d'un feuillet de GO par pointe AFM chauffée à 330 $^{\circ}\text{C}$. (a) Image AFM topographique de la réduction générée par la pointe pour une vitesse de balayage de 2 $\mu\text{m/s}$. (b) Image AFM topographique correspondant à une réduction en zig-zag et (c) évolutions de l'épaisseur et de la conductivité du film engendrées par la réduction localisée.⁴²

Avec le même objectif de réduction localisée, Wei *et al.* ont montré en 2010 que l'utilisation d'une pointe AFM chauffée est envisageable pour réaliser des pistes conductrices à l'échelle des feuillets de GO (figure 3.5).⁴²

1.2.3. Les réductions multi-étapes

La grande majorité des réductions chimiques ou thermiques présentées dans la littérature consistent en un traitement du GO en une seule étape. Cependant, certains travaux se sont penchés sur les éventuels bénéfices de réductions multi-étapes. Eda *et al.*, ainsi que Gao *et al.*, ont par exemple montré qu'une réduction chimique à l'hydrazine avant recuit pouvait s'avérer particulièrement intéressante.^{43, 44} En effet, la conductivité d'un film pré-réduit chimiquement et recuit à 200 °C est meilleure que celle d'un film uniquement recuit à 550 °C.⁴³

La diversité des réactifs employés peut également avoir un rôle majeur dans la désoxygénation du rGO. Dans les travaux de Gao *et al.*, le GO est ainsi réduit en trois étapes distinctes : *i*) une réduction par le NaBH_4 , *ii*) une déshydratation avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 180 °C et *iii*) un recuit à 1100 °C en présence d'un mélange Ar/H_2 .²¹ Ces trois étapes ont des actions sensiblement différentes : *i*) le NaBH_4 mène à l'élimination des cétones, des lactones, des esters, des époxydes et d'une grande partie des hydroxyles, *ii*) la déshydratation induite par le H_2SO_4 permet également d'éliminer les hydroxyles et de reformer des doubles liaisons carbone-carbone et *iii*) le recuit à 1100 °C permet de réduire davantage les groupements oxygénés et de reconstruire certaines liaisons conjuguées (figure 3.6).

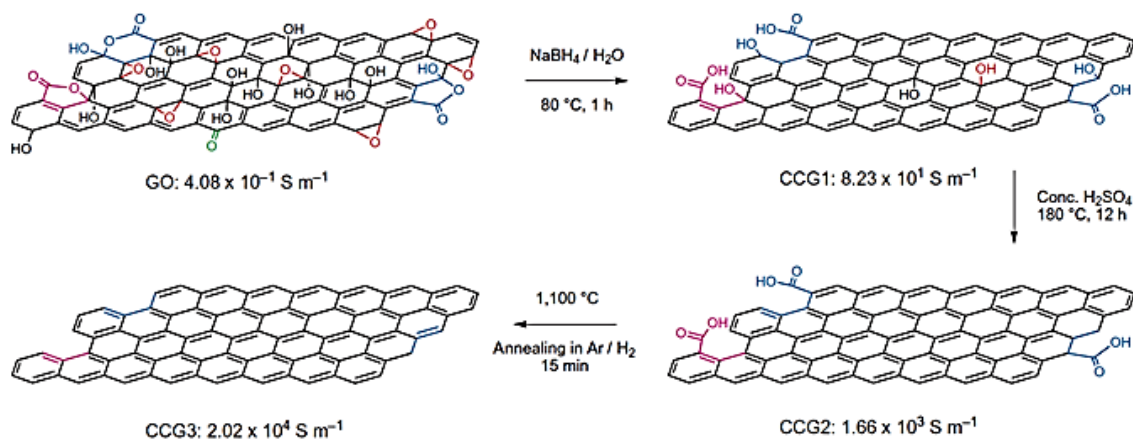


Figure 3.6 - Procédé de réduction multi-étapes basé sur deux réductions chimiques (NaBH_4 et H_2SO_4) complétées par une réduction thermique (Ar/H_2 , 1100 °C).²¹

Ces étapes mènent à l'obtention de films de rGO présentant un ratio C/O supérieur à 246. Cependant, les bénéfices de cette réduction multi-étapes sont à nuancer puisque, tandis que ce ratio est de loin le plus élevé dont fait mention la littérature, les films de rGO formés n'ont une conductivité « que » de 202 S/cm. On comprend donc que l'efficacité d'une réduction ne peut pas être jugée uniquement par le ratio C/O mais nécessite également la prise en compte de la qualité structurale du rGO obtenu. Toujours par

l'utilisation de plusieurs étapes, mais cette fois dans l'optique d'une « réparation » de la structure, Su *et al.* ont présenté une approche originale visant à adsorber des molécules aromatiques sur le GO avant l'étape de recuit.⁴⁵ Après recuit à 1000 °C, les conductivités obtenues par cette approche peuvent atteindre 1314 S/cm.

1.3. Mécanismes de réduction

1.3.1. Désoxygénation chimique

L'objectif commun aux différentes réductions chimiques est que la désoxygénation soit efficace à des températures inférieures à 100 °C. Cependant, les mécanismes impliqués sont relativement complexes et peu de certitudes sont encore acquises. Le cas de la réduction du GO par l'hydrazine traduit parfaitement cette situation. En effet, tandis que l'hydrazine est utilisée depuis longtemps pour réduire le GO, son mode d'action fait encore débat.

Le premier mécanisme de réduction a été proposé par Stankovich *et al.*³ Ce mécanisme repose sur l'ouverture des groupements époxydes en première étape et la formation de doubles liaisons carbone-carbone en dernière étape, traduisant le rétablissement de la structure conjuguée du graphène. Avec l'appui de simulations numériques, une description plus précise et exhaustive de l'ensemble des réactions impliquées a pu être proposée.⁴⁴ Les travaux de Gao *et al.* ont apporté des éléments de réponse concernant l'effet de l'hydrazine sur les différents groupements en présence.^{44, 46} Selon ces simulations, l'hydrazine ne peut réagir qu'avec les groupements époxydes, laissant donc intactes les autres fonctions oxygénées (hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques notamment). Plusieurs possibilités de réaction menant à l'élimination des groupements époxydes sont cependant envisageables, toutes ayant pour point commun l'ouverture des époxydes en première étape. De nombreux mécanismes ont été envisagés, parmi ces derniers celui présenté figure 3.7 est similaire à celui précédemment proposé par Stankovich.³ Toujours selon les travaux de Gao *et al.*, les hydroxyles formés dans des domaines aromatiques ne sont pas stables, même à faibles températures, et peuvent donc être éliminés ou migrer sur les bords des domaines aromatiques. Après l'élimination de ces groupements hydroxyles on peut donc s'attendre à recouvrer la structure conjuguée attendue pour un feuillet de graphène.

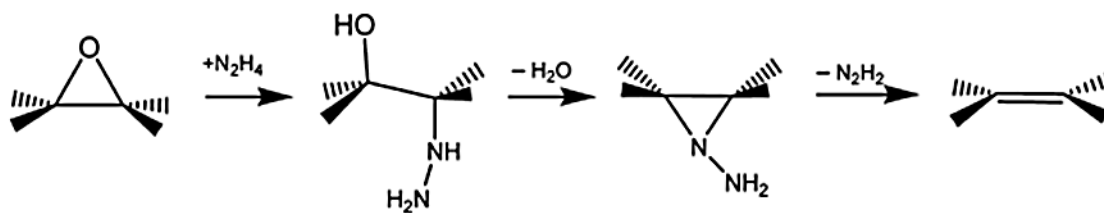


Figure 3.7 - Mécanisme de réduction chimique par l'hydrazine consistant en une ouverture des fonctions époxydes suivie de la formation d'un hydrazino-alcool puis d'une double liaisons carbone-carbone.^{3, 44}

Ainsi, on peut envisager que l'action de l'hydrazine se concentre davantage sur l'ouverture des groupements époxydes alors transformés en groupements hydroxyles. Le chauffage de l'échantillon, même à température modérée, serait alors l'acteur majeur de la déshydratation et de la reformation d'une double liaison carbone-carbone. La réduction du GO par d'autres voies, notamment par l'utilisation de solution alcalines²⁶ ou de HI,^{15, 28} peut tout à fait être envisagée par ce même mécanisme.

Cependant, les groupements oxygénés sont encore nombreux après une étape de réduction chimique, le meilleur ratio C/O obtenu après cette étape n'étant que de 15.¹⁵

1.3.2. Désoxygénation thermique

L'efficacité de la désoxygénation thermique va dépendre de la température utilisée et de la stabilité des groupements en présence. Comme cela a été montré par Kim *et al.*, l'énergie de dissociation des groupements hydroxyles est plus basse que celle des groupements époxydes⁴⁶ mais cette généralisation ne prend pas en compte la localisation de ces groupements. En effet, il est essentiel de considérer séparément les fonctions oxygénées situées à l'intérieur d'une zone aromatique de celles situées en périphérie de cette même zone. Cette distinction a été proposée par Gao *et al.* en se focalisant sur les groupements époxydes (A, A') et hydroxyles (B, B') (figure 3.8).⁴⁴ Comme mentionné précédemment, les hydroxyles situés à l'intérieur des domaines aromatiques ne sont pas stables et ont donc tendance à se dissocier à température ambiante ou à migrer sur les bords de domaines sp². Les groupements hydroxyles situés en bordure des domaines aromatiques sont, quant à eux, stables à température ambiante.

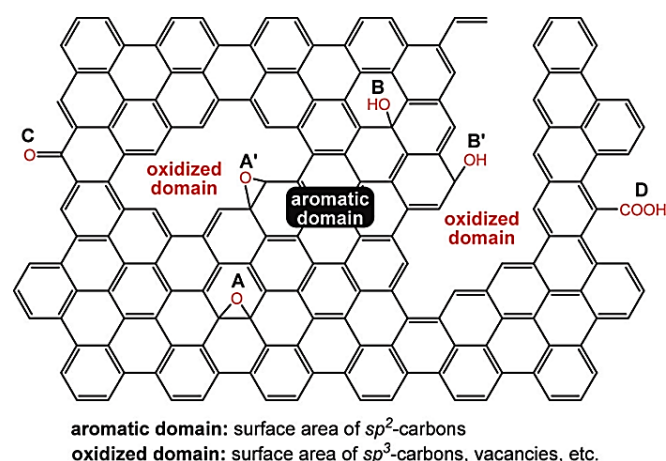


Figure 3.8 - Représentation schématique des différents groupements oxygénés du GO : A, groupements époxydes à l'intérieur d'un domaine aromatique ; A', groupements époxydes en périphérie d'un domaine aromatique ; B, groupements hydroxyles à l'intérieur d'un domaine aromatique ; B', groupements hydroxyles en périphérie d'un domaine aromatique ; C et D respectivement les groupements carbonyle et carboxyle situés en périphérie des domaines aromatiques.⁴⁴

La température critique de dissociation des groupements hydroxyles a été établie à 650 °C. Ainsi, au-delà de cette température, l'ensemble des groupements hydroxyles sont éliminés, sans pour autant engendrer une destruction de la structure carbonée.⁴⁴

La température de dissociation des fonctions époxydes n'est, quant à elle, pas clairement établie. Il ressort cependant que des recuits sous vide, allant jusqu'à 1200 °C, ne sont pas suffisants pour éliminer l'ensemble de ces fonctions. L'élimination à très haute température n'est également pas efficace pour les groupements carbonyles (tableau 3.1).

Groupements de la figure 3.8	Recuit thermique (700 - 1200 °C)
A (époxydes domaine aromatique)	Non éliminés
A' (époxydes en périphérie)	Non éliminés
B (hydroxyles domaine aromatique)	Éliminés
B' (hydroxyles en périphérie)	Éliminés
C (carbonyles)	Non éliminés
D (acides carboxyliques)	Éliminés

Tableau 3.1 - Evolution des groupements oxygénés lors de recuits.⁴⁴

La durée du recuit est bien entendu un paramètre à prendre en compte mais son influence est davantage critique lors de recuits à température modérée (< 200 °C).⁴⁷ L'ajustement de la durée des recuits dépend donc essentiellement de la température et de l'atmosphère utilisée.^{36, 48}

Par ailleurs, la fiabilité de certains résultats obtenus par simulation numérique peut être remise en cause puisque les modèles de GO utilisés sont parfois assez éloignés de la réalité expérimentale. En effet, certaines approches numériques se basent sur des modèles où le GO est faiblement fonctionnalisé tandis que les ratios C/O sont généralement compris entre 2 et 4 après synthèse. La densité en groupements oxygénés est donc un paramètre à ne pas négliger pour bien comprendre les mécanismes de désoxygénation.^{37, 49} Il ressort de différentes simulations que l'interaction entre des groupements adjacents et la distorsion du plan engendré par la fonctionnalisation permet d'atteindre assez aisément un ratio C/O de 16.⁴⁹ Cependant, d'après ces calculs, il est difficile de réduire davantage le matériau. Cette impossibilité de réduire totalement le GO s'explique également par la formation, lors des recuits à haute température, de groupements carbonyles et éthers thermodynamiquement très stables.³⁷ Cette difficulté à éliminer les différents groupements oxygénés, même à haute température, est fréquemment constatée expérimentalement (figure 3.9).

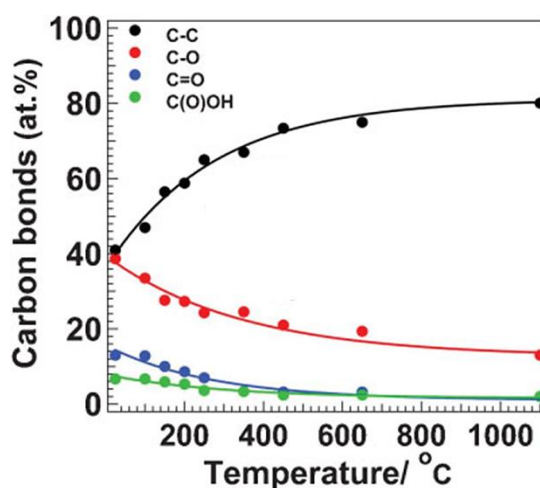


Figure 3.9 - Evolution du pourcentage atomique de différentes liaisons carbonées évaluée par XPS en fonction des températures de recuit.⁴⁸

Globalement, données expérimentales et théoriques convergent vers une même conclusion : de nombreux groupements oxygénés peuvent être éliminés à des températures modérées (~ 200 °C) mais il est relativement difficile d'atteindre une désoxygénation totale du matériau, même à très haute température (> 1000 °C).

1.3.3. Restauration des domaines conjugués

La restauration des structures conjuguées sur de grandes distances est incontournable pour recouvrer les propriétés électriques attendues du rGO. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la structure du GO après oxydation est composée d'îlots (de quelques nm de

diamètre) de carbone sp^2 entourés par de larges domaines oxydés. La température de recuit va favoriser l'élimination des fonctions oxygénées mais va également entraîner une profonde modification de la structure du matériau. En effet, les domaines sp^2 initialement isolés grandissent avec la température avant de rentrer en interaction les uns avec les autres (figure 3.10).⁴⁸ Par ailleurs, d'autres domaines apparaissent lors des différentes étapes de réduction. Plusieurs seuils à partir desquels le rGO devient conducteur ont été avancés dans la littérature comme : une couverture des domaines sp^2 de plus de 60 %⁴⁸ ou un taux de couverture des zones fonctionnalisées inférieur à 25 %.⁴⁹

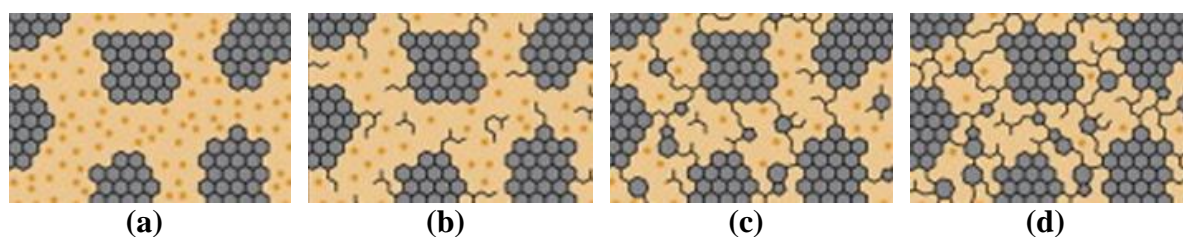


Figure 3.10 - Représentation schématique de l'évolution de la structure du GO à différents stades de réduction par recuit. Les représentations correspondent aux structures obtenues (a) à température ambiante et, (b-d) après recuits (b) à ~ 100 °C, (c) ~ 220 °C et (d) ~ 500 °C.⁴⁸

L'amélioration des propriétés conductrices passe donc par l'accroissement de la dimension des domaines sp^2 couplé à l'établissement de chemins conducteurs entre eux. Cependant, la proportion initiale de groupements oxygénés a également un rôle déterminant dans la qualité du rGO obtenu. En effet, comme l'ont montré les simulations réalisées par Bagri *et al.*, la réduction directe d'un feuillet de GO présentant de nombreuses fonctions oxygénées entraîne la formation de nombreux défauts notamment par la désorption des groupements époxydes sous forme de CO et de CO_2 (figure 3.11).³⁷

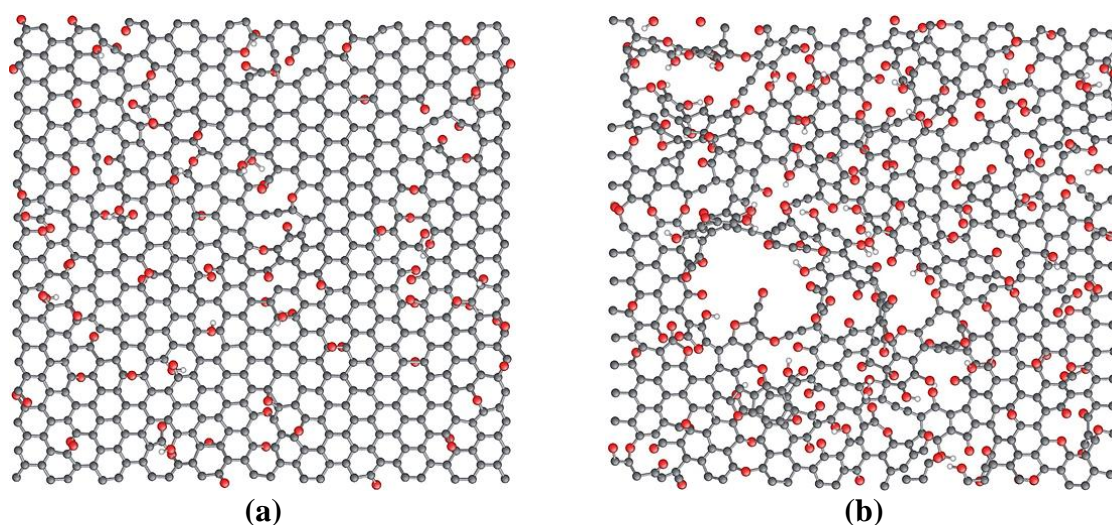


Figure 3.11 - Morphologies de feuillets de rGO recuits à 1500 K contenant initialement (a) 20 % et (b) 33 % d'atomes d'oxygène répartis en fonctions hydroxyles et époxydes (ratio 3/2).³⁷

1.4. Stratégie de réduction adoptée au cours de cette thèse

Dans le cadre de cette thèse les réductions sont effectuées sur les films de GO (donc après assemblage sur surface). La procédure adoptée s'inscrit dans la lignée des stratégies multi-étapes afin d'utiliser de façon complémentaire les avantages des approches chimiques et thermiques. Une première étape de réduction chimique est tout d'abord envisagée pour convertir ou éliminer de nombreuses fonctions oxygénées, notamment par l'ouverture des groupements époxydes et l'élimination d'une partie des fonctions hydroxyles. Cette première étape nécessite la prise en compte de nombreux paramètres puisque la réduction choisie doit naturellement être efficace en termes de désoxygénation mais également préserver l'intégrité des films. Après cette étape de réduction chimique les films sont recuits à différentes températures sous vide ou en présence d'une source carbonée.

1.4.1. Réductions chimiques

Différents réactifs tels que le borohydrure de sodium, l'hydrazine, l'acide iodhydrique ou encore l'hydroxylamine ont été testés au cours de cette thèse soit par immersion des films dans les solutions réductrices soit par des procédés de réduction en phase vapeur. Par souci de concision nous présentons uniquement dans ce manuscrit les résultats obtenus par réduction à l'acide iodhydrique (HI). En effet, après optimisation des conditions expérimentales, ce traitement chimique se révèle être le plus efficace puisqu'il permet d'obtenir les meilleures performances électriques des films de rGO réduits chimiquement.

La réduction des films de GO par immersion dans le HI peut être réalisée à l'échelle de surfaces inférieures à 2 cm² mais n'est pas envisageable à l'échelle de substrats 2 pouces, la fragmentation d'une partie du film lors de l'étape, post-réduction, d'élimination du HI étant systématiquement constatée quel que soit le solvant (eau ou éthanol) et le moyen de lavage (immersion, goutte à goutte, spray, phase vapeur) utilisés. Une des explications repose sur l'insertion entre les différentes couches du film d'une grande quantité du réactif. La cohésion entre les différentes couches n'est alors plus assurée lors de l'étape de lavage.

Afin de minimiser ce problème nous avons réduit les films en phase vapeur, comme cela a été décrit précédemment dans la littérature par l'utilisation d'un mélange HI:Acide acétique (2:5) dans une enceinte close (40 °C, 24 h). Cependant, après l'étape de réduction, il a été nécessaire d'adapter la procédure de rinçage (voir partie expérimentale - annexe). En effet, les conditions de rinçage décrites dans la littérature pour des films épais se sont révélées incompatibles avec les films ultrafins déposés sur surface. Ce problème n'a pu être résolu de façon efficace que par la mise au point d'une procédure de rinçage à

l'éthanol également en phase vapeur (40 °C, 3 h), toutes les autres procédures utilisées entraînant une fragmentation des films.

La littérature fait cependant apparaître des différences notables entre les conductivités des films obtenus après réduction par immersion dans le HI et réduction en phase vapeur (298 et 78.5 S/cm respectivement). Nous avons ici fait l'hypothèse que cette différence ne provenait pas tant de l'étape d'ouverture des époxydes par le HI mais de l'élimination des fonctions hydroxyles et de la restauration des structures conjuguées qui, en phase vapeur, vont être moins prononcées. En effet, la réduction par immersion dans le HI se fait à 100 °C alors que la réduction en phase vapeur se fait à 40 °C. Comme nous l'avons vu précédemment la plupart des fonctions hydroxyles peuvent être éliminées à des températures modérées. Afin de confirmer notre hypothèse, nous avons tout d'abord réduit différents films : *i*) par immersion dans le HI pendant 5 min, *ii*) par immersion dans le HI pendant 60 min et *iii*) par réduction en phase vapeur. Nous avons ensuite suivi l'évolution des conductivités de ces films lors de deux recuits à températures modérées (150 °C et 350 °C).

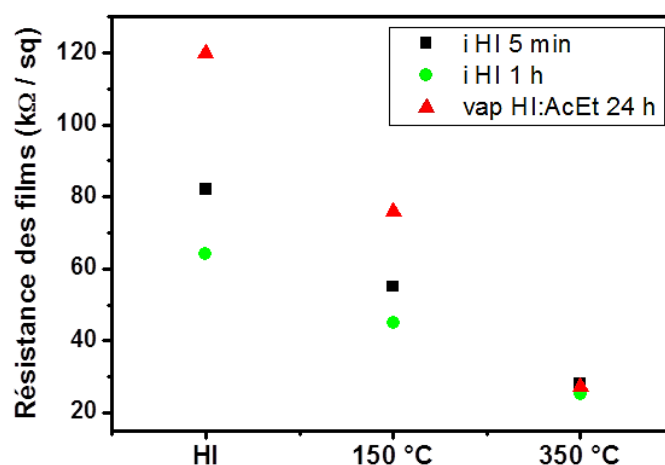


Figure 3.12 - Comparaison des performances électriques de films réduits chimiquement dans différentes conditions avec de l'acide iodhydrique et recuits à différentes températures.

La figure 3.12 confirme l'hypothèse proposée. L'écart de conductivité entre ces différents films décroît extrêmement rapidement avec la température de recuit pour converger vers une même valeur après recuit à 350 °C. Que cela soit par immersion ou en phase vapeur, la réactivité du HI sur les groupements oxygénés du GO est sans doute assez similaire, l'écart de conductivité juste après l'étape de réduction s'expliquant par des conditions expérimentales entraînant une déshydratation moins importante dans le cas de la réduction en phase vapeur. Dans la suite de cette thèse nous présentons les résultats

obtenus par réduction en phase vapeur (HI:Acide Acétique) que l'on qualifiera de « réduction au HI ».

Les analyses XPS confirment l'importante élimination des groupements époxydes dont la contribution au signal passe de ~ 41 % à ~ 4 % (287.2 eV - courbe bleue claire) et, dans une moindre mesure, hydroxyles dont la contribution au signal passe de ~ 40 % à ~ 17 % (285 eV - courbe bleue foncée) après réduction chimique (figures 3.13.a-b). La réduction en phase vapeur au HI permet également d'éliminer les quelques fonctions carboxyles du GO.

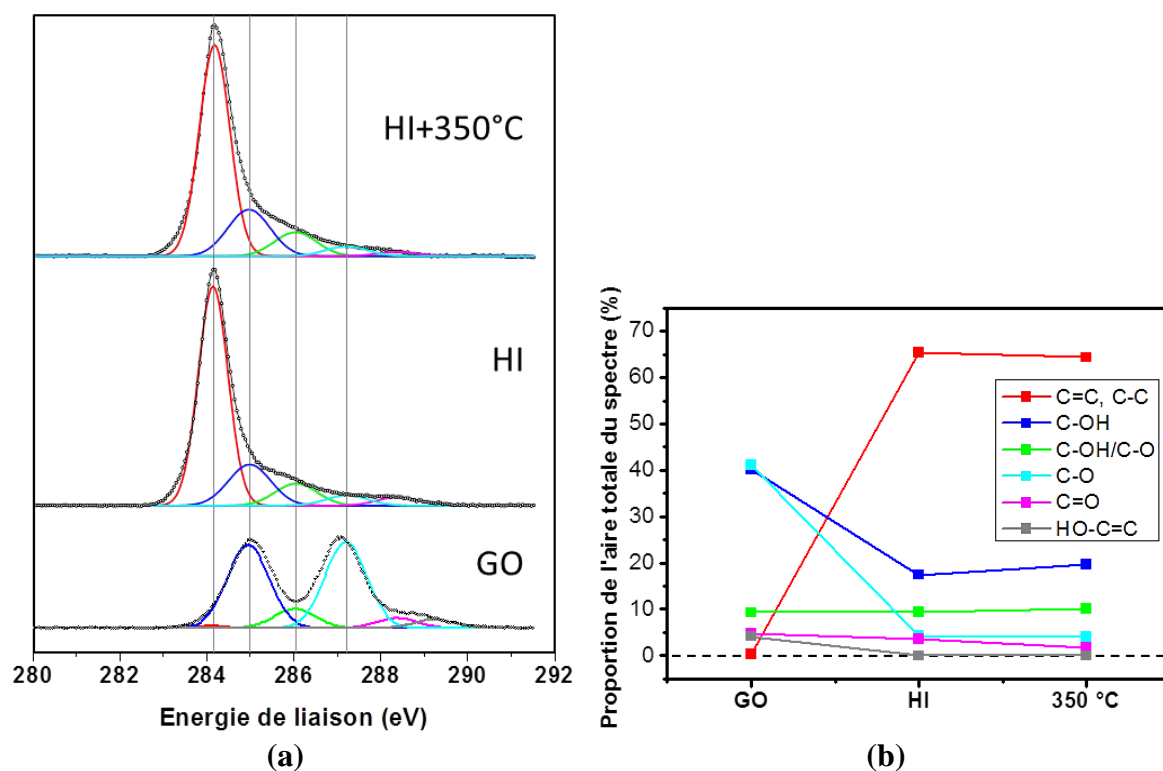


Figure 3.13 - Evolution des groupements oxygénés lors des étapes de réduction. (a) Spectres XPS (C 1s) associés aux groupements oxygénés du GO initial, du rGO obtenu après réduction chimique (HI) et du rGO obtenu après réduction chimique et recuit thermique à 350 °C. (b) Proportion de l'aire totale du spectre de chacun des groupements identifiés. Les signaux présentant des intensités similaires les spectres n'ont pas été normalisés.

Comme on peut le constater sur la figure 3.13.b les groupements oxygénés présents après réduction chimique ne sont pas éliminés de façon significative lors du recuit à 350 °C. De ces observations on déduit que l'augmentation des propriétés électriques (figure 3.12) après recuit à 350 °C est davantage due à la restauration des liaisons conjuguées qu'à l'élimination des fonctions oxygénées. Nous présenterons l'évolution des propriétés optiques qui en découlent partie 2.3.

1.4.2. Recuits à haute température sous vide et sous acétylène

Les recuits à haute température ont été réalisés dans deux atmosphères différentes : sous vide ($\sim 10^{-5}$ mbar) et sous atmosphère d'acétylène.

La rampe de température utilisée lors des recuits sous vide n'est que de 4 °C/min (pallier maintenu pendant 1h30) afin de minimiser le phénomène d'expansion du film par dégazage rapide des échantillons. Comme le montre la figure 3.14.a les groupements oxygénés ne sont pas significativement éliminés lors des recuits à haute température. On observe cependant un léger amincissement du pic lié aux liaisons carbone-carbone couplé à une légère augmentation de son aire témoignant de la restauration des liaisons conjuguées.

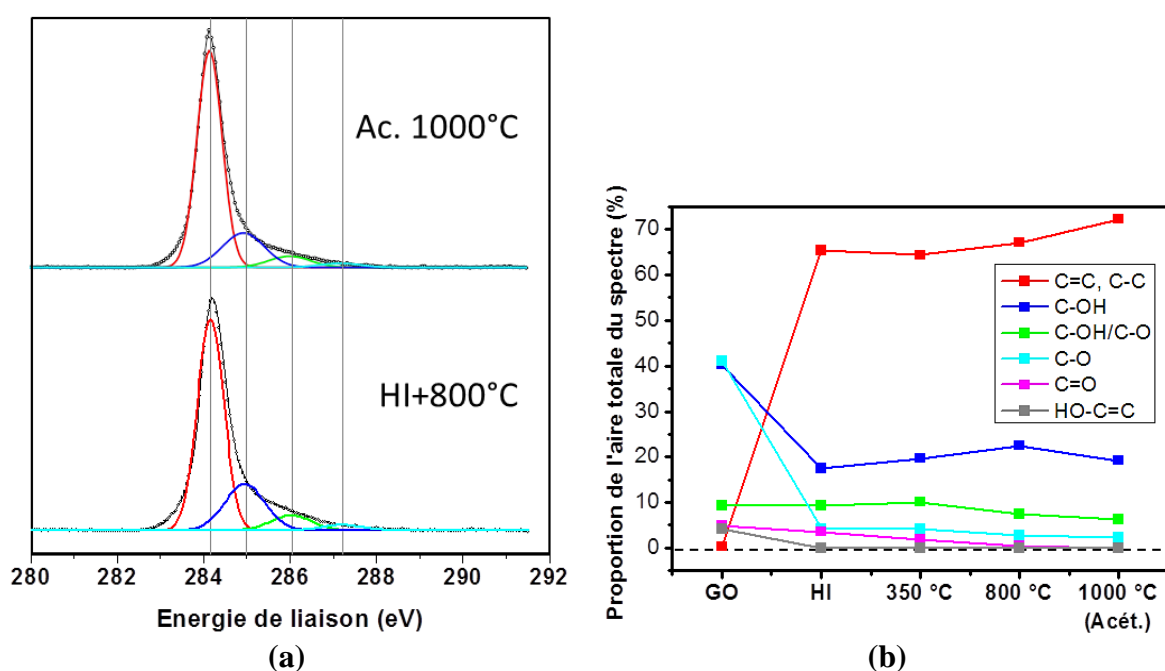


Figure 3.14 - Evolution des groupements oxygénés lors des étapes de réduction. (a) Spectres XPS (C 1s) correspondants aux échantillons de GO pré-réduits chimiquement (HI) et recuits à 800 °C sous vide et à 1000 °C sous acétylène (en présence d'Ar et de H₂). (b) Proportion de l'aire totale du spectre de chacun des groupements identifiés. Les signaux présentant des intensités similaires les spectres n'ont pas été normalisés.

Les défauts dans les feuillets de rGO peuvent être nombreux après recuits. Le terme de « réparation » est fréquemment utilisé dans la littérature lors de l'introduction d'une source carbonée à haute température mais, comme nous serons amené à en discuter partie 2.3, cette terminologie est parfois employée abusivement.

Nous utilisons les molécules d'acétylène pour former des radicaux carbonés capables de réagir avec le film de GO. L'acétylène est très réactif aux hautes températures (> 600 °C),

il a donc été nécessaire de trouver les bonnes conditions expérimentales afin d'éviter la formation non désirée de carbone amorphe ou graphitique. Pour ce faire, nous avons été amenés à utiliser conjointement un autre réducteur, l'hydrogène, les recuits étant réalisés dans une atmosphère d'argon. L'optimisation des conditions expérimentales nous a amené à établir un ratio de gaz injectés de $\text{Ar} : \text{H}_2 = 0.7 : 0.3$ L/min avec injection de 0.02 L/min de C_2H_2 pendant 5 minutes à la température désirée. La rampe de température est établie à 20 °C/min tandis que les échantillons engagés sont préalablement recuits à 350 °C sous vide (rampe de 4 °C/min et palier maintenu pendant 1h30) afin de minimiser les risques d'expansion brutale.

Comme on peut le constater sur la figure 3.14.b, les groupements oxygénés de type hydroxyles et époxydes ne sont pas davantage éliminés lors de recuits à 1000 °C en présence d'acétylène. A ce stade, il est donc probable que seuls subsistent les groupements hydroxyles et époxydes extrêmement stables, situés en bordure des domaines aromatiques.⁴⁴ Il est également intéressant de noter que, contrairement aux réductions sous vide, ces conditions expérimentales permettent d'éliminer les groupements carbonyles et d'augmenter la proportion des liaisons conjuguées. Ainsi, la contribution au signal total du pic associé aux liaisons sp^2 passe de ~ 65 % après réduction au HI à ~ 72 % après recuit sous acétylène à 1000 °C. Nous reviendrons sur les bénéfices liés au recuit sous acétylène dans la suite de ce manuscrit au travers des performances des films de rGO.

2. Evaluation des propriétés électriques et optiques du graphène oxydé après réductions

Différentes techniques, telles que l'imagerie en AFM conducteur et les mesures deux ou quatre pointes, sont régulièrement utilisées pour évaluer la conductivité de films ou de feuillets de rGO.^{50, 51} Cependant, aucune d'entre elles ne permet d'établir de façon non destructive et sur substrat isolant des cartographies de conductivité. Dans un premier temps nous expliquons comment la microscopie électrochimique (ou SECM) se révèle être une méthode permettant la mesure de la conductivité locale des films de rGO. La deuxième partie est axée sur l'évolution des propriétés électriques engendrées par différentes étapes de réduction et mesurées à l'échelle de feuillets individuels. En dernière partie, nous présentons les principaux résultats issus de la réduction des films de grands feuillets (GO2) menant à la réalisation d'électrodes transparentes aux propriétés optiques et électriques ajustables.

2.1. Evaluation de la conductivité par SECM

La microscopie électrochimique à balayage est une technique de microscopie à sonde locale comme peut l'être l'AFM ou le STM. L'apparition de cette méthode remonte à la fin des années 80 et fait suite aux travaux publiés en 1986 par Engstrom *et al.* et par Bard *et al.*^{52, 53} La terminologie officielle de SECM a été proposée par Bard en 1989.^{54, 55} Depuis quelques années l'utilisation de la SECM tend à se développer dans de nombreux domaines allant de la micro-fonctionnalisation de surfaces à l'étude très récente des défauts dans le graphène.⁵⁶⁻⁵⁸

Dans cette partie nous introduisons brièvement le principe de fonctionnement de la SECM. Nous montrons ensuite comment cette technique permet de mesurer la conductivité de films de rGO et comment elle peut être utilisée pour mesurer la conductivité à l'échelle de feuillets individuels.

2.1.1. Principe de la SECM

Le principe de fonctionnement de la SECM repose sur l'utilisation d'une ultramicroélectrode (UME) placée au voisinage d'un substrat et dont le rôle est d'imager l'activité électrochimique d'un échantillon⁵⁹ ou de modifier localement une surface via un médiateur rédox.⁵⁶ La sonde la plus couramment utilisée est un microdisque ; l'UME est alors réalisée en scellant un fil conducteur dans un capillaire de verre de rayon r_g (voir photographie de la figure 3.15).

Un dispositif de SECM se compose généralement : *i*) de trois électrodes (une UME, une contre-électrode et une électrode de référence), *ii*) d'un système permettant le déplacement de l'UME sur la surface et *iii*) d'un potentiostat permettant de contrôler le potentiel de la sonde et de mesurer le courant qui la traverse, ou l'inverse (figure 3.15).

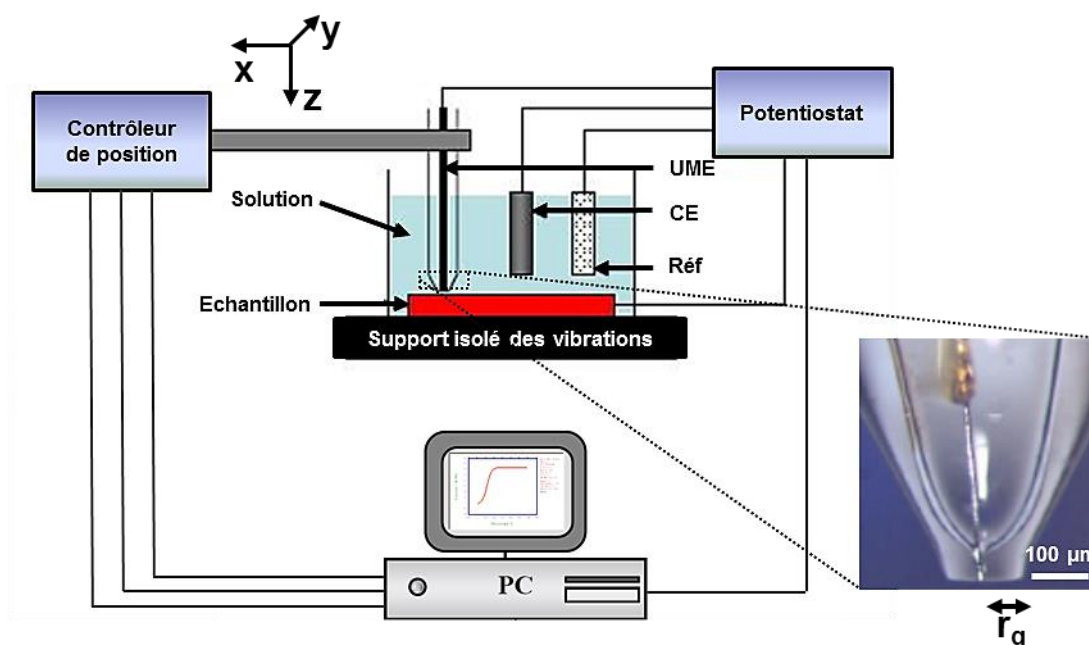


Figure 3.15 - Schéma de principe de la mesure par SECM. UME : ultramicroélectrode ; CE : contre-électrode et Réf : électrode de référence.

Le balayage en potentiel de l'UME permet la mesure d'un courant dont la valeur limite dépend du transfert de masse par diffusion de l'espèce réagissant à l'électrode, depuis le cœur de la solution jusqu'à l'UME. Le courant mesuré lorsque la microélectrode est loin de toute surface est appelé courant stationnaire à l'infini ($i_{T,inf}$) et correspond au courant mesuré lorsque la microélectrode est loin de toute surface.

Le mode régénération (également appelé mode feedback) de la SECM est le plus utilisé et nous intéresse directement dans la suite de cette partie. Dans ce mode, UME et échantillon sont placés dans un électrolyte contenant une espèce électroactive (à l'état oxydé ou réduit) et électrochimiquement réversible afin d'être régénérée à la microélectrode et éventuellement au substrat. La diminution de la distance UME-échantillon (notée d) va entraîner des variations du courant faradique (i_T) mesuré à l'UME. Deux cas limites sont à distinguer suivant la nature de la surface analysée. Lors d'une approche sur surface conductrice, le courant augmente lorsque d décroît tandis qu'il diminue dans le cas d'une surface isolante. Ces deux cas extrêmes sont présentés figure 3.16.a, dans un milieu où le médiateur rédox est sous sa forme oxydée.

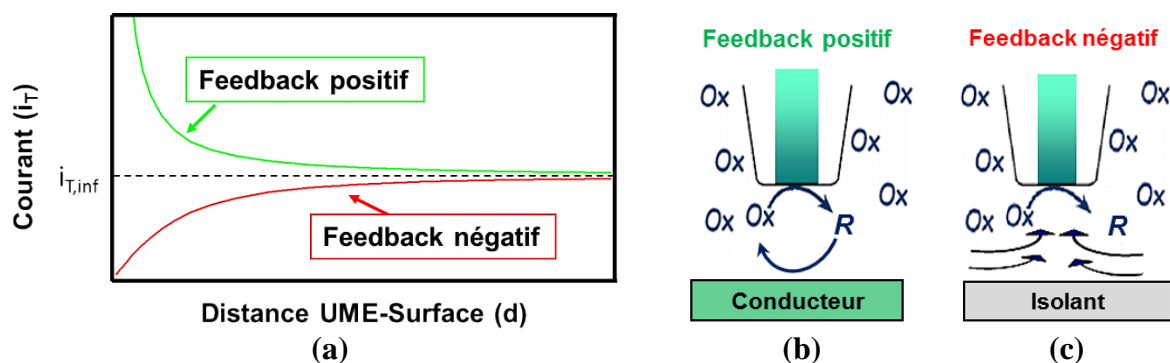


Figure 3.16 - Utilisation de la SECM en mode « feedback ». (a) Courbe d'approche de l'UME et évolution du courant mesuré donnant lieu, dans les cas extrêmes, à des feedback positif (courbe verte) et négatif (courbe rouge). (b) Représentation schématique du processus impliqué lors d'une mesure en feedback (b) positif et (c) négatif.

Dans le cas d'une approche sur surface conductrice, l'espèce consommée à la sonde est régénérée à la surface (figure 3.16.b). Une boucle de réaction rédox s'effectue alors entre l'UME et la surface, ce qui amplifie le courant qui circule à l'UME. Lorsque la distance d décroît la distance parcourue par les espèces est de plus en plus petite et entraîne donc une augmentation du courant à l'UME, on parle alors de feedback positif.

Lors de l'approche sur substrat isolant, les espèces rédox (la forme oxydante dans la figure 3.16.c) ne peuvent pas être régénérées par la surface. Lorsque la distance d décroît la diffusion des espèces rédox vers la microélectrode est entravée par la présence de la surface isolante à proximité de la microélectrode. Le courant collecté décroît donc lorsque d diminue, on parle de régénération négative (ou feedback négatif).

Entre ces deux cas limites de nombreux cas intermédiaires existent, toutes les surfaces n'étant pas des conducteurs ou des isolants parfaits.

2.1.2. Mesure de résistance par SECM : principe et preuve du concept

Dans la littérature différentes études s'appuient sur un modèle prenant en compte non seulement la régénération des espèces rédox à l'interface électrolyte-surface mais également le transport d'électrons dans le substrat.^{60, 61} L'évaluation de la conductivité se fait alors par mesure du courant lors de l'approche de l'UME vers la surface et a été appliquée pour des films de polyaniline⁶² ou encore de porphyrines.⁶³

L'étude présentée dans ce manuscrit est dédiée aux mesures de conductivité par SECM des films de GO et de rGO. Les travaux de Renaud Cornut (CEA Saclay - SPCSI) réalisés sur les films de GO1 et auxquels j'ai contribué ont justement eu pour but de montrer le

potentiel de la SECM pour établir des cartographies de conductivité de films de graphène oxydé réduit (rGO1).⁶⁴

Le principe de la mesure repose sur le transport d'électrons au sein du substrat donnant lieu à une « contre-réaction ». En effet, tandis que l'espèce rédox considérée est régénérée sous la sonde, au niveau du substrat, le transport d'électrons à travers ce dernier permet l'établissement de la réaction d'oxydo-réduction inverse à un autre endroit de l'échantillon (figure 3.17). L'établissement de cette contre-réaction est une étape nécessaire au feedback lorsque l'échantillon n'est pas connecté à un circuit externe.

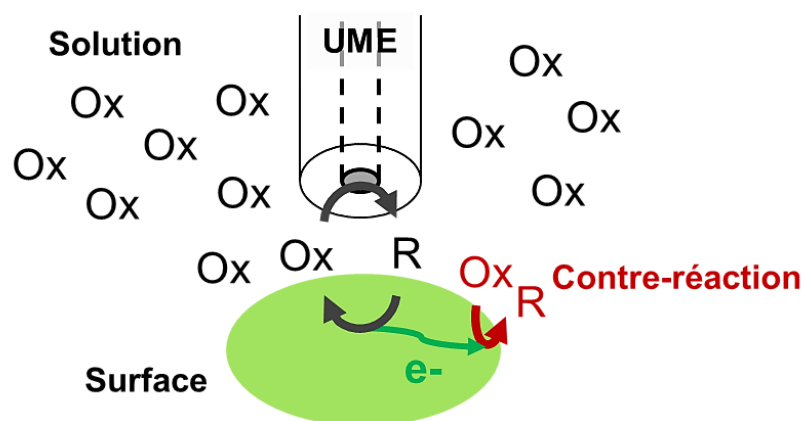


Figure 3.17 - Représentation schématique des réactions et contre-réactions rédox lors de l'analyse par SECM de surfaces conductrices.

Par l'optimisation de nombreux paramètres expérimentaux (concentration en médiateur rédox, diamètre de l'UME et distance entre l'UME et la surface) une procédure d'analyse précise a été établie. Cette procédure permet la cartographie des films par mesure des courants traversant l'UME sur une plage de résistance allant de 10^8 à $10^4 \Omega/\text{sq}$.⁶⁴

Pour valider la méthode, les films de GO1 considérés dans notre étude ont été réduits par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (0.1 M, 20 °C) avant d'être recuits sous vide à 150 °C. L'utilisation de ces conditions expérimentales permet de préserver l'intégrité du film déposé sur quartz. Différentes cartographies ont été réalisées sur ces échantillons et, comme le montre la figure 3.18, la SECM se révèle être un outil particulièrement sensible permettant de mesurer de très faibles conductivités.

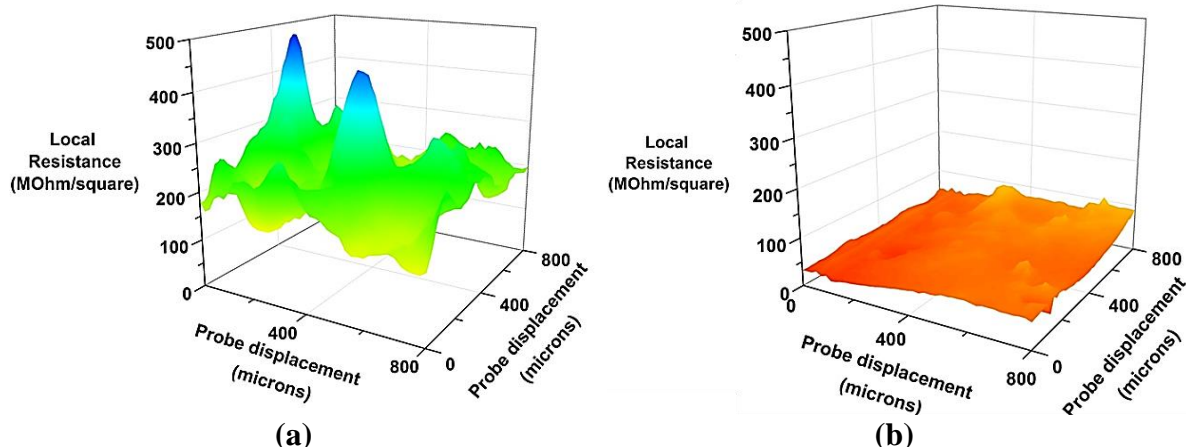


Figure 3.18 - Résistances mesurées en SECM (a) avant (GOI - 4 couches) et (b) après (rGOI - 4 couches) réduction du film. $[KOH] = 0.1\text{ M}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et recuit $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide.

Bien que les films soient homogènes on observe que la résistivité est dispersée. Comme le montre la figure 3.18, la dispersion des valeurs diminue avec la réduction ; nous reviendrons sur ce point dans la partie 2.2.

2.2. Etude de la réduction à l'échelle des feuillets individuels

Les feuillets de graphène et de GO isolés peuvent être utilisés dans de nombreux domaines allant de la détection de gaz à l'imagerie locale d'assemblage de molécules.⁶⁵⁻⁶⁷ La première étape consiste naturellement à réaliser des dépôts de feuillets isolés, objectif réalisable par notre approche de transfert de feuillets de GO (chapitre 2). La deuxième étape, celle qui nous intéresse ici, consiste à mesurer la conductivité de ces feuillets isolés en fonction des conditions de réduction.

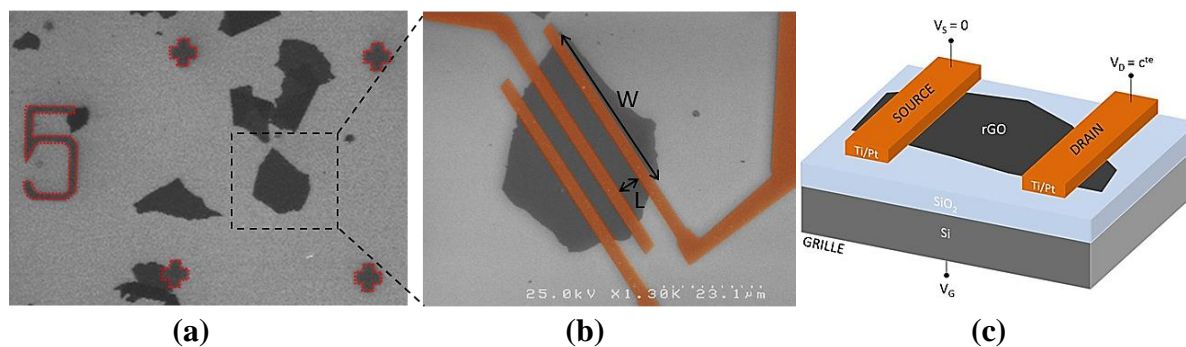


Figure 3.19 - Feuillets individuels connectés. (a) Image MEB d'une zone où différents marqueurs ont été placés. (b) Image MEB colorisée d'un flaque isolé connecté par des électrodes (titane/platine). (c) Représentation schématique d'un des dispositifs réalisés.

L'évaluation des propriétés de conductivité est effectuée à partir de grands feuillets de GO₂ déposés sur des substrats de silicium fortement dopés et recouverts d'une couche de SiO₂ de 150 nm. Après l'étape de transfert, les feuillets individuels sont réduits chimiquement au HI. Deux étapes de lithographie électronique sont alors nécessaires. La première consiste à positionner des repères (chiffres et croix d'alignement surlignés sur la figure 3.19.a) permettant un repérage au MEB des coordonnées de feuillets isolés. La deuxième consiste à réaliser des électrodes sur ces feuillets repérés (ainsi que des plots de contacts macroscopiques permettant la connexion des sondes de mesure) en choisissant la distance inter-électrodes L . Les électrodes utilisées sont en platine (avec une fine couche d'accroche en titane) ce qui permet de recuire les échantillons à haute température sans risque de diffusion du métal dans l'oxyde. Une fois connecté, chaque feuillet forme le canal d'un transistor à effet de champ en géométrie dite de "grille arrière globale" (le substrat formant l'électrode de grille) comme représenté schématiquement sur la figure 3.19.c. La conductivité du canal est mesurée à tension source-drain constante ($V_{DS} = 1$ V). La tension V_{GS} , appliquée entre le substrat de silicium dopé et l'électrode de source permet, par effet capacitif, de moduler la densité d'électrons (ou de trous) dans le feuillet de rGO et donc de varier le courant I_D dans le canal.

Quinze dispositifs de ce type sont réalisés conjointement (deux pouvant être sur le même feuillet comme sur la figure 3.19.b). La figure 3.20 propose une vue d'ensemble des caractéristiques de transfert $I_D(V_{GS})$ de ces transistors à rGO lors des étapes de réduction. Comme on peut tout d'abord le constater, ces caractéristiques ont la « forme en V » caractéristique d'un transistor à base de graphène. Cette forme adoptée par $I_D(V_{GS})$ correspond à un matériau de canal plus riche en électrons à $V_{GS} > 0$ V et plus riche en trous à $V_{GS} < 0$ V. Notons que cette forme en V s'atténue (*i.e.* le rapport I_{MAX}/I_{MIN} diminue) au fur et à mesure des recuits. La deuxième observation notable est liée à l'augmentation brutale et au regroupement des différentes données lorsque la température de recuit atteint et dépasse 700 °C.

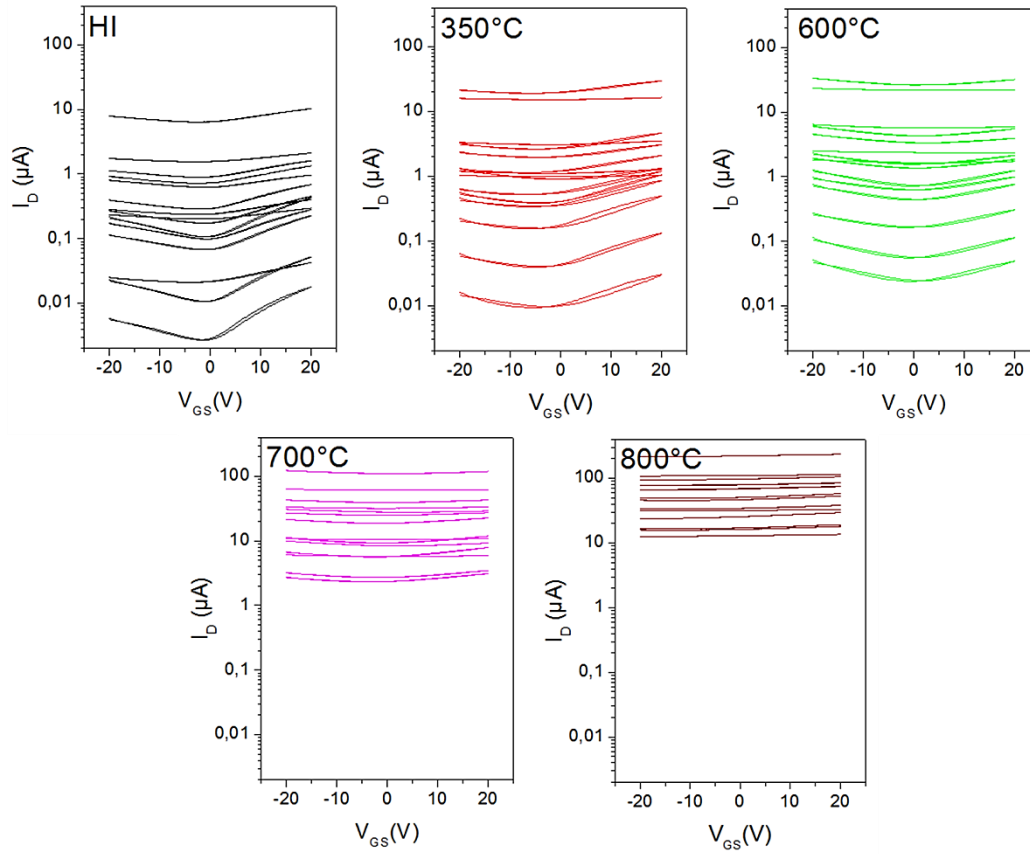


Figure 3.20 - Evolution du courant traversant le feuillet en fonction de la tension de grille pour différentes conditions de réductions et pour l'ensemble des 15 dispositifs. $V_{DS} = 1$ V.

L'atténuation de la forme en V a déjà été observée dans de précédents travaux et est expliquée par l'évolution d'un caractère semiconducteur du rGO très faiblement réduit vers un caractère semi-métallique fortement marqué dès les réductions modérées.^{43, 48} Toutefois, l'évolution de la caractéristique de transfert représentée en échelle linéaire confirme que cette forme en V est préservée même après fort recuit (figure 3.21). On constate également que jusqu'à 600°C, le point de neutralité (c'est-à-dire la tension V_{GS} correspondant au minimum de la courbe et donc à une situation où la densité d'électrons est égale à la densité de trous) est proche de $V_{GS} = 0$ correspondant à un matériau non-dopé. Pour des températures de recuit supérieures à 700°C, le rGO devient légèrement dopé de type n puisque le point de neutralité passe à -2.5 V. Cette effet est encore plus notable après recuit à 800 °C pour lequel le minimum de la courbe est à $V_{GS} = -12$ V. L'étude précise des effets de dopage du rGO en configuration transistor est en cours au laboratoire et dépasse le cadre de cette thèse. Toutefois, nous verrons au chapitre 4 que les études en cellules photovoltaïques réalisées au cours de cette thèse permettent d'étudier en détails les effets de dopage à l'échelle des films. Nous retrouverons notamment cette tendance du rGO à être plus riche en électrons après réduction à haute température.

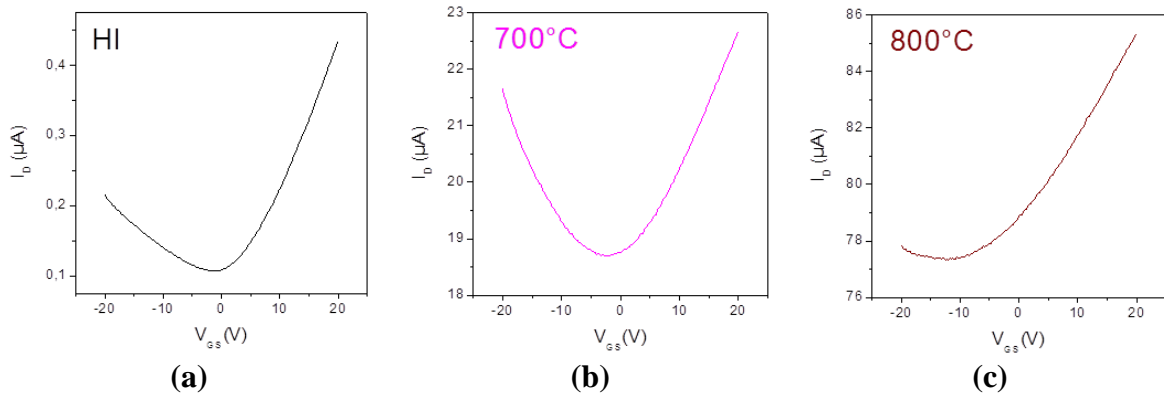


Figure 3.21 - Evolution du courant en fonction de la tension de grille représentée en échelle linéaire, pour un dispositif représentatif. $V_{DS} = 1$ V. Le minimum de la courbe est à (a) $V_{GS} = 0$ V, (b) -2.5 V et (c) -12 V.

A partir des caractéristiques de transfert et en connaissant les données L et W de chacun des dispositifs (figure 3.19.b) il est possible de déterminer la résistance carrée (R_{sq}) des feuillets par le biais de l'équation :

$$R_{sq} = R \times \frac{W}{L}$$

La figure 3.22.a représente l'évolution de la résistance carrée de 4 dispositifs représentatifs en fonction de la température (tous les dispositifs montrent cette tendance, les 4 exemples sont choisis par souci de clarté et couvrent l'ensemble de la gamme de résistances initiales). Cette évolution confirme le fort impact des recuits à partir de 700°C (comme cela avait été observé à l'échelle des films continus sur la figure 3.3).

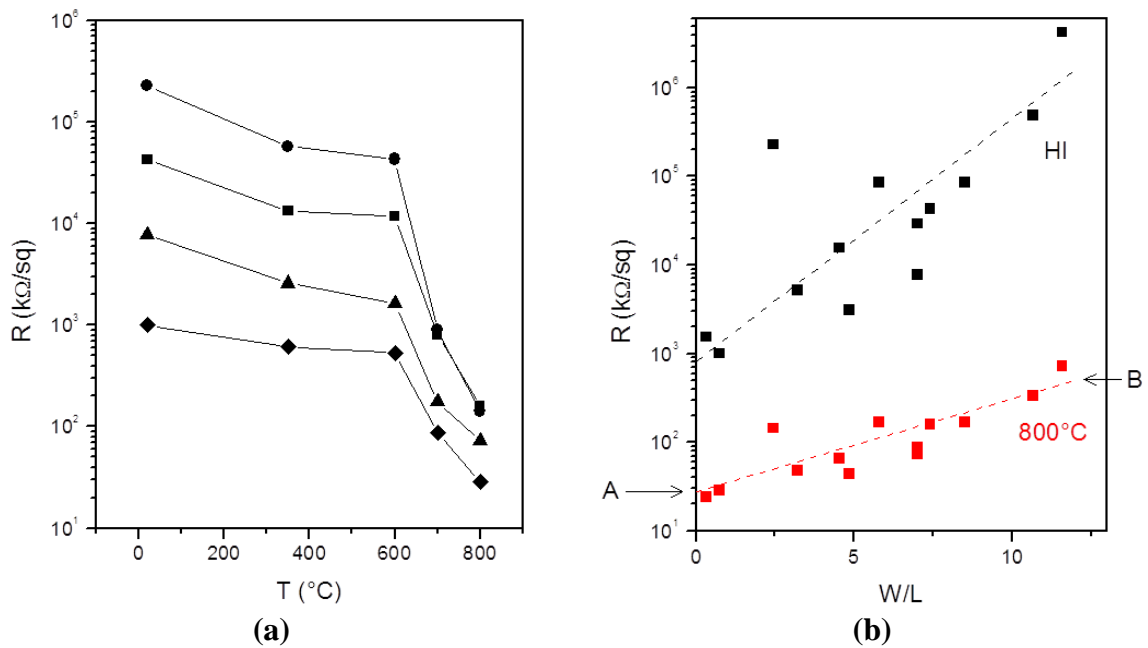


Figure 3.22 - Evolution des résistances en fonction (a) de la température de recuit et (b) du rapport W/L .

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer le resserrement des données. La première concerne le matériau lui-même. Les recuits à des températures de plus en plus élevées vont favoriser la restauration des structures conjuguées si bien qu'après recuit à très haute température de nombreuses pistes conductrices au sein du GO sont établies minimisant l'influence de la distance entre électrodes. La deuxième hypothèse concerne l'amélioration du contact entre le feuillet et les électrodes avec l'augmentation de la température de recuit. La figure 3.22.b permet d'évaluer l'importance de la résistance de contact (R_{contact}) au sein de nos dispositifs. Pour des valeurs de L très grandes (point A), R_{contact} est quasi négligeable et la résistance des feuillets de rGO est d'environ 25 k Ω /sq après recuit à 800 °C. Pour des valeurs de L très petites (point B) R_{contact} domine et est de l'ordre de 100 à 400 k Ω /sq. La résistance de contact est donc responsable de la large dispersion des données.

La résistance de contact au sein de nos systèmes et donc très importante, en particulier parce que les électrodes sont positionnées sur le rGO après la première étape de réduction chimique. Le rGO sous les électrodes est probablement difficile à réduire lors des étapes suivantes. Ainsi, s'il est effectivement possible de suivre l'évolution des propriétés électriques à l'échelle d'un feuillet individuel par cette méthode, il est difficile de déterminer précisément sa résistance en fonction des conditions de réduction. Une des solutions à ce problème pourrait être de connecter un nouvel ensemble de feuillets après chaque étape de réduction. Cette approche présente cependant de nouveaux inconvénients puisque : *i*) l'analyse de l'évolution ne peut se faire sur un même feuillet et *ii*) cette approche implique un travail de lithographie extrêmement fastidieux.

Ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation de la SECM. En prenant en compte l'ajustement des paramètres inhérents à la méthode il est ainsi possible de déterminer l'évolution de la conductivité d'un même feuillet isolé par un procédé non destructif (figure 3.23).

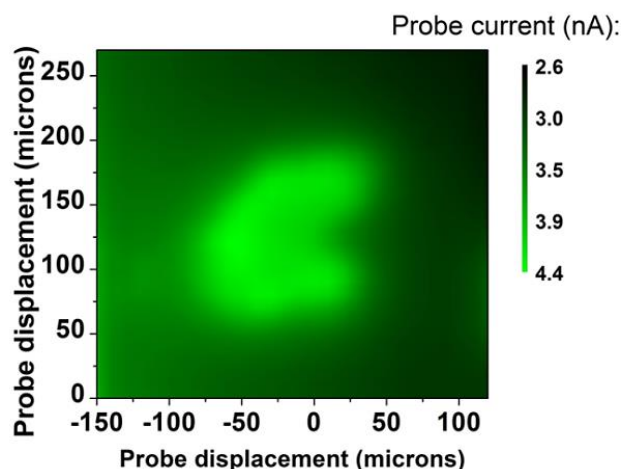


Figure 3.23 - Image SECM d'un feuillet isolé réduit chimiquement et recuit à 350 °C sous vide.

L'analyse de ces feuillets individuels présente de grandes similitudes avec celle des films. Une différence est cependant notable puisque l'endroit où va prendre place la contre-réaction va dépendre de la dimension du feuillet analysé et du diamètre r_g de l'UME considérée. Lorsque le diamètre de l'électrode est inférieur à l'aire du feuillet le cas est relativement similaire à celui d'un film continu. Cependant, lorsque le diamètre de l'électrode est supérieur à l'aire du feuillet, la contre-réaction va nécessairement avoir lieu dans la zone analysée. Il est donc nécessaire de réadapter le modèle en fonction des dimensions des feuillets et des dimensions des UME utilisées.

Cette étude de l'évolution des propriétés électriques d'un feuillet individuel par SECM en fonction des conditions de réduction a débuté très récemment et fera l'objet d'études intensives en 2013, études dirigées par Renaud Cornut au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (LCSI).

2.3. Réalisation d'électrodes transparentes

Nous nous intéressons dans cette partie aux performances optiques et électriques des films de GO réduits. Par souci de concision, nous focalisons cette partie 2.3 sur la réduction des films de grands feuillets (GO2). Nous reviendrons sur les différences entre films de petits et de grands feuillets dans la partie 3.1.

2.3.1. Evolution des propriétés optiques

La réduction des films de GO s'accompagne d'une augmentation de l'absorbance (figure 3.24.a). La corrélation entre élimination de certains des groupements oxygénés et évolution de l'absorbance fait l'objet d'études à part entière⁶⁸ mais, dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons directement aux données macroscopiques mesurées par spectroscopie UV-Visible.

La figure 3.24.b représente l'évolution des propriétés optiques en fonction des différentes conditions de réduction d'un film de GO composé de deux couches. Initialement très élevée (97.3 % à 550 nm), la transmittance des films diminue après l'étape de réduction chimique au HI pour atteindre une transmittance de 96.4 % (à 550 nm).

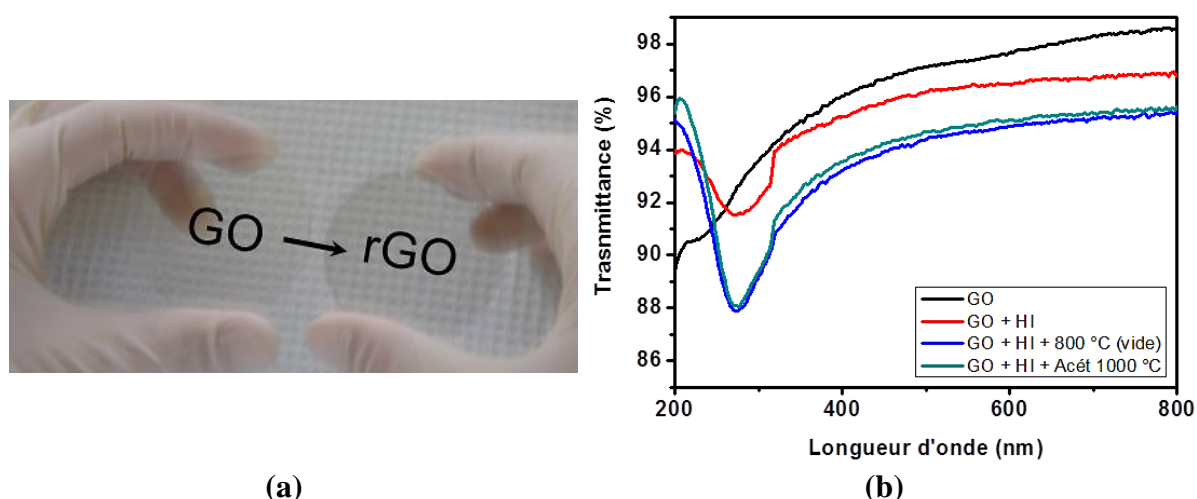


Figure 3.24 - Evolution des propriétés optiques des films de rGO (2 couches). (a) Photographie d'un film avant et après réduction. (b) Evolution des propriétés optiques en fonction des conditions de réduction.

On constate également que le spectre du GO présente un pic à 230 nm, pic que l'on retrouve aux environ de 270 nm pour toutes les conditions de réduction suivantes. Le déplacement de ce pic est associé à la restauration des structures conjuguées au sein des films de rGO.⁶⁹

Par ailleurs, les recuits à haute température entraînent à nouveau une augmentation de l'absorbance, que cela soit après recuit sous vide à 800 °C (94.7 % à 550 nm) ou par recuit sous acétylène à 1000 °C (94.9 % à 550 nm). Dans ces deux derniers cas, deux points importants doivent être mentionnés : *i*) l'absorbance mesurée est extrêmement proche des 4.6 % de perte attendus pour deux couches de graphène idéal et *ii*) les spectres associés au recuit sous vide et au recuit sous acétylène sont sensiblement identiques (l'erreur sur la mesure par spectroscopie UV-Visible est d'environ 0.5 %). Par ailleurs, la superposition des spectres obtenus après recuit sous vide et sous acétylène nous permet de confirmer que, dans les conditions établies, l'utilisation d'acétylène n'entraîne pas le dépôt d'une couche de carbone (amorphe ou graphitique) supplémentaire. Afin de confirmer ce point, un substrat de quartz vierge est systématiquement inséré pour chaque étape de recuit sous acétylène et est ensuite analysé par spectroscopie UV-Visible et par mesure quatre pointes afin de vérifier l'absence d'absorbance et de conductivité.

Enfin, soulignons que l'utilisation de grands feuillets nous permet également de minimiser l'écart conséquent à la valeur théorique traditionnellement observé dans le cas d'assemblage de petits feuillets (environ 1 % d'absorbance par couche de rGO).³⁵

2.3.2. Evolution des propriétés électriques

Les différentes procédures de réduction permettent de restaurer la conductivité des films. Les valeurs de résistance obtenues dépendent ainsi des conditions de réduction, mais également de l'épaisseur des films de rGO considérés, épaisseur ajustable lors de l'étape d'assemblage (chapitre 2). Nous proposons dans un premier temps de suivre l'évolution de la résistance dans le cas d'échantillons de même épaisseur (4 couches). Les résistances sont évaluées par une méthode quatre pointes avec 5 mesures différentes réalisées par cm^2 de films de rGO.

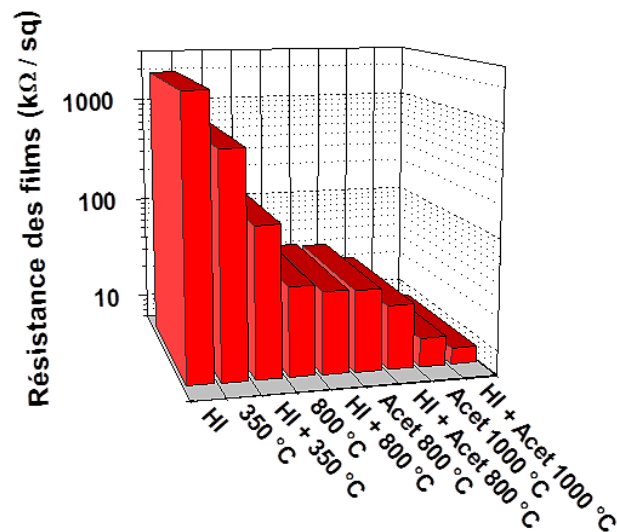


Figure 3.25 - Evolution des propriétés électriques en fonction des conditions de réduction pour un film de rGO (4 couches).

Comme on peut le constater sur la figure 3.25, juste après réduction chimique au HI, les films de GO initialement isolants recouvrent certaines propriétés conductrices mais sont loin d'être de bons conducteurs. En effet, la résistance du film obtenu après réduction au HI est de $2000 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ (conductivité de 1.7 S/cm) tandis qu'elle est proche de $8 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ (conductivité d'environ 400 S/cm) après optimisation des conditions de réduction. L'apport de la pré-réduction chimique est notable quel que soit le recuit envisagé. Pour un recuit à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, la pré-réduction au HI permet de gagner un facteur 4.72 comparé à un échantillon non pré-réduit tandis que ce facteur est encore de 1.15 lors d'un recuit sous vide à $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Le bénéfice de la pré-réduction chimique s'explique par l'ouverture des groupements époxydes et leur conversion en groupements hydroxyles dont le départ à haute température se fait sans entraîner la formation de défauts dans la structure (pas de formation de CO et CO_2 notamment).

Il est également important de souligner l'intérêt de l'introduction d'acétylène lors des recuits à hautes températures. En effet, dans les conditions établies, l'acétylène permet

d'augmenter notablement la conductivité des films et ce, à partir de 800 °C. En effet, le rapport des résistances entre des films pré-réduits chimiquement et recuits à 800 °C sous acétylène et sous vide est de 1.48.

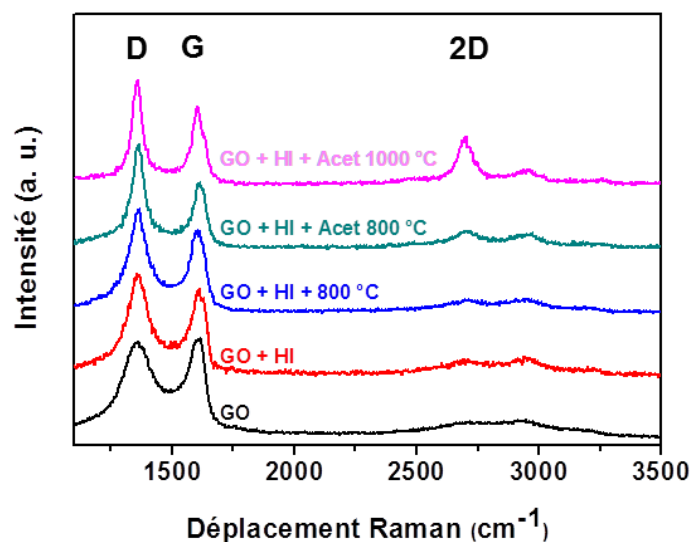


Figure 3.26 - Spectres Raman de films de GO et de rGO après différents traitements.

Cette amélioration des propriétés électriques laisse envisager un mécanisme de « réparation » des films de rGO par les radicaux carbonés générés par l'acétylène. Cependant, une réparation efficace du rGO entraînerait l'absence ou la diminution par rapport au GO de défauts au sein de la structure carbonée. Comme le révèlent les analyses Raman effectuées (figure 3.26) les pics D ($\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$) et G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) sont bien présents, quelle que soit la procédure de réduction utilisée, avec ou sans acétylène. L'émergence du pic 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) témoigne cependant de la restauration de domaines sp^2 , tel qu'attendu dans le cadre d'une « réparation ». L'évolution des ratios I_D/I_G est également un facteur déterminant à prendre en compte puisque ce ratio est proportionnel aux dimensions moyennes des domaines sp^2 . Ce ratio est de 0.97 dans le cas du GO et augmente après réduction chimique à 1.10 avant d'atteindre les valeurs de 1.11 et 1.14 respectivement après recuits sous vide et sous acétylène à 800 °C. Lorsque le recuit est effectué à 1000 °C sous acétylène ce ratio est alors de 1.08.

Deux remarques importantes doivent être faites. La première concerne les valeurs des ratios I_D/I_G obtenues. Dans le cadre de nos études ce ratio ne dépasse jamais la valeur de 1.2 tandis que la littérature fait mention de rapports I_D/I_G supérieurs à 1.3 lorsque les films de GO sont recuits à haute température ($> 400 \text{ °C}$).^{18, 48}

Le cas de l'utilisation d'acétylène à 1000 °C est particulièrement intrigant. Le recuit sous acétylène permet la restauration du pic 2D, mais il est alors difficile d'expliquer que la valeur du ratio I_D/I_G n'augmente pas. En effet, la littérature fait état d'une augmentation

systématique du ratio I_D/I_G lors des recuits en présence d'une source carbonée. Cette augmentation a pour origine la diminution de la dimension moyenne des domaines sp^2 accompagnée par l'augmentation du nombre de ces domaines.^{18, 48} L'hypothèse d'une reconstruction de petits îlots de graphène dans les trous des feuillets de rGO a également été avancée.¹⁸ La structure cristalline de ces îlots peut être foncièrement différente de celle du rGO les entourant et donc également expliquer l'augmentation du ratio I_D/I_G observé.

Dans notre cas, sans une étude complémentaire, il est difficile d'établir les raisons exactes du maintien d'un ratio I_D/I_G autour de 1,1. Nous pouvons cependant supposer que, dans les conditions établies expérimentalement, la qualité de l'arrangement des atomes de carbone dans les trous formés permet de ne pas introduire davantage de défauts dans la structure carbonée et donc de réparer localement les feuillets.

Cette hypothèse ne peut être confirmée avec les données collectées dans le cadre de cette thèse. Cependant, il est important de souligner qu'une diminution significative des défauts dans les feuillets de rGO a récemment été mise en avant par l'utilisation d'un plasma de méthane, démontrant la faisabilité d'une « réparation efficace » des feuillets de rGO.⁷⁰

2.3.3. Ajustement des performances en fonction des conditions

L'ajustement précis de l'épaisseur des films grâce à la technique de transfert développée, couplée aux évolutions des propriétés optiques et électriques en fonction des conditions de réduction, nous permet de réaliser des électrodes aux propriétés ajustables.

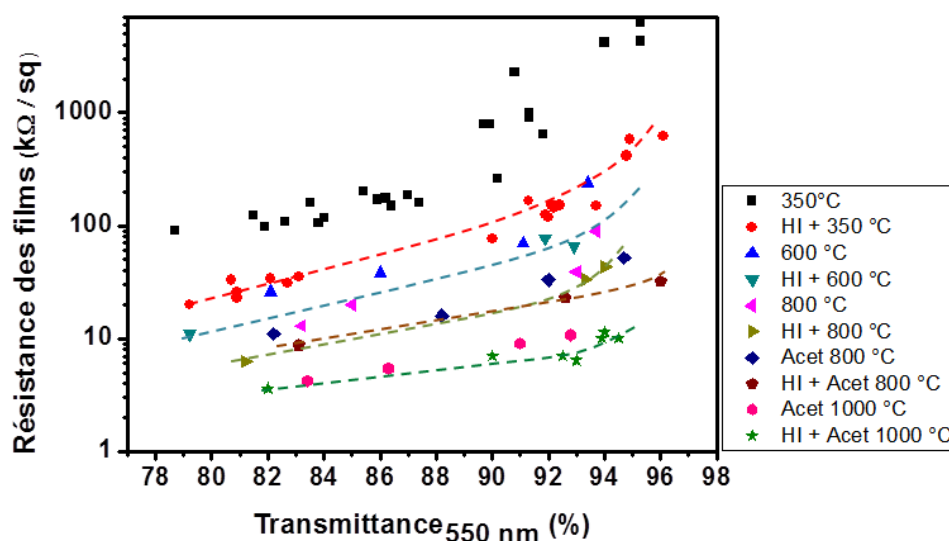


Figure 3.27 - Evolution des propriétés optiques et électriques des films de rGO en fonction des conditions de réduction.

La figure 3.27 propose une vision globale de l'effet de différentes réductions sur les performances des électrodes réalisées. Comme on peut le constater, pour une même température de recuit, les films de rGO pré-réduits chimiquement (évolutions représentées en tirets) sont systématiquement plus conducteurs, quelle que soit la transparence considérée, que les films directement recuits. Cela confirme donc tout l'intérêt du traitement chimique précédant le traitement thermique.

Les recuits à 800°C sous vide et en présence d'acétylène ont des évolutions relativement similaires pour les transmittances inférieures à 90 %. On constate cependant, qu'au-dessus de cette valeur, l'injection d'acétylène permet d'améliorer considérablement les propriétés électriques des films. Une explication à cette observation repose sur l'amélioration des propriétés de surface des films par l'acétylène, amélioration d'autant plus notable que le film est mince. Pour les films plus épais, il est probable que la diffusion vers les couches les plus proches du substrat est très limitée. Par ailleurs, les électrodes préparées par recuits sous acétylène à 1000 °C sont particulièrement performantes avec des résistances d'une dizaine de kΩ/sq pour des transmittances d'environ 94 %.

3. Comparaison des propriétés opto-électriques des électrodes carbonées

Dans cette partie, nous comparons les mérites de différentes électrodes carbonées réalisées à partir de solutions de graphène, de graphène oxydé et de nanotubes de carbone. L'influence de la taille des nano-objets et donc du nombre de jonctions dans le film est un paramètre déterminant que nous illustrons au travers de la comparaison des électrodes à base de films de petits et de grands feuillets de GO réduits. Nous comparons ensuite nos électrodes à base de rGO avec la littérature avant de proposer une évaluation plus globale des performances et des enjeux des électrodes carbonées.

3.1. Comparaison entre films de rGO

Comme présenté chapitre 2, les techniques d'assemblage développées au cours de cette thèse permettent de réaliser des films multicouches de petits (GO1) et de grands (GO2) feuillets de GO. Nous comparons ici l'évolution de résistance et de transparence pour des échantillons de GO1 et de GO2 ayant été réduits chimiquement (HI) et recuits sous vide à 350 °C et 800 °C (figure 3.28).

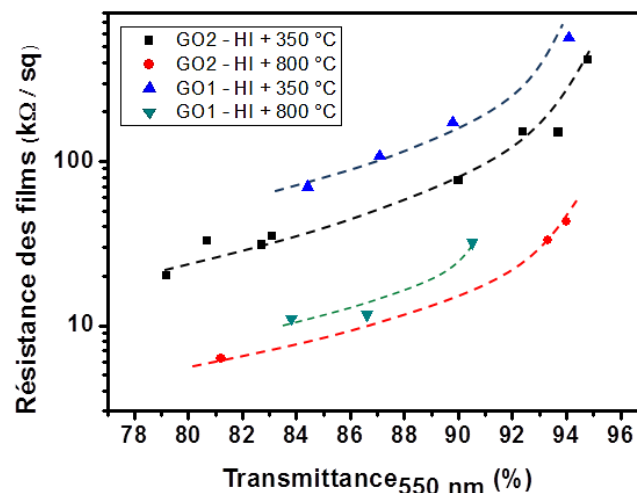


Figure 3.28 - Evolution des propriétés optiques et électriques des films de rGO1 et rGO2 après réduction chimique et recuits à 350 °C et 800 °C.

Comme le montre la figure 3.28, un écart considérable existe entre les performances des films constitués de petits et de grands feuillets de rGO. L'explication vient naturellement du nombre de jonctions d'autant plus élevé pour une même transparence que les feuillets sont petits. Chaque jonction entre feuillet apportant une contribution supplémentaire à la résistance globale du film on comprend l'émergence de l'intérêt lié à l'assemblage de grands feuillets de GO au cours de ces dernières années.

La figure 3.29 propose une comparaison des performances entre nos films recuits sous acétylène à 1000 °C (films de GO2 pré-réduits chimiquement au HI) et les électrodes à base de rGO les plus performantes présentées dans la littérature.

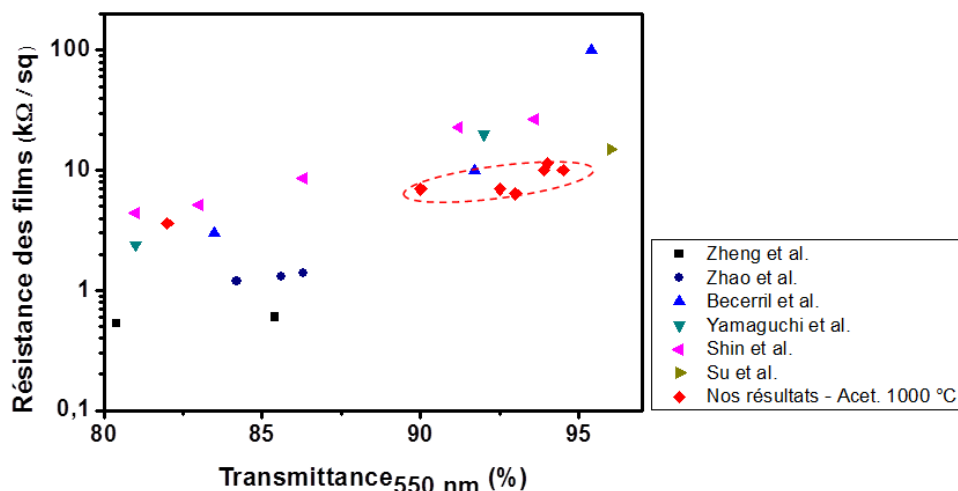


Figure 3.29 - Comparaison des performances de nos films de rGO (recuits sous acétylène à 1000 °C) avec les performances des électrodes de rGO de la littérature.^{5, 7, 16, 40, 51, 71} Compte-tenu du nombre important d'études dans le domaine, seuls les meilleurs résultats sont reportés.

Comme on peut le constater les électrodes réalisées au laboratoire sont particulièrement performantes, notamment pour des transparences élevées. En effet, comme discuté précédemment, les recuits sous acétylène améliorent la surface des films, si bien que ce sont les électrodes les plus transparentes (> 92 %) qui bénéficient d'une amélioration significative de conductivité.

Plus particulièrement, il est intéressant de comparer nos résultats avec deux publications de référence dans le domaine du rGO. La première concerne les travaux de Zhao *et al.* où l'influence majeure de la taille des feuillets sur les propriétés électriques des films est discutée.¹⁶ Les résultats de Zhao *et al.* présentés sur la figure 3.29 concernent les films réalisés à partir d'ultra-grands feuillets de GO (plusieurs milliers de μm^2) tandis que nos films sont réalisés majoritairement à partir de grands feuillets de GO (plusieurs dizaines de μm^2). La taille des feuillets peut expliquer la différence de conductivité observée pour des électrodes dont la transmittance est inférieure à 87 %. Malheureusement, ces travaux traitent de films multicouches relativement épais ce qui empêche toute comparaison objective avec les électrodes bien plus transparentes réalisées dans le cadre de cette thèse. De plus, davantage de données concernant nos films seraient nécessaires pour des transmittances comprises entre 80 et 90 % afin d'établir une tendance plus précise.

Les travaux récents de Su *et al.* consistent également en l'introduction d'une source carbonée (vapeur d'alcool) lors des recuits à haute température.⁴⁰ Malgré l'absence de données à des transmittances < 96 % on remarque que les propriétés optiques et électriques

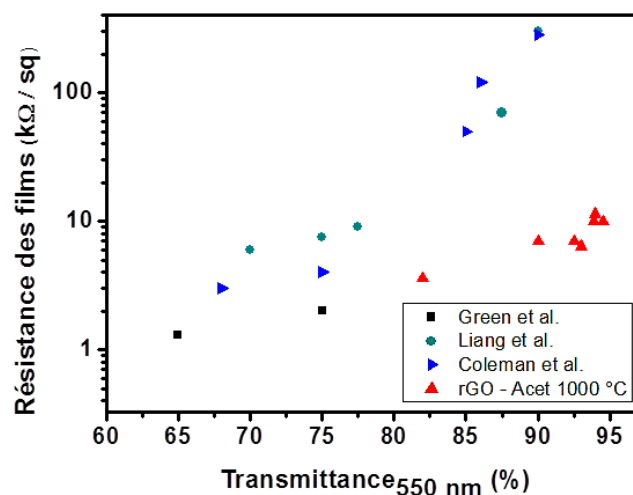
de l'électrode présentée dans ces travaux semblent relativement similaires à celles de nos électrodes. Ainsi, les électrodes réalisées dans le cadre de cette thèse présentent des performances optiques et électriques tout à fait intéressantes.

3.2. Comparaison entre électrodes carbonées

Nous comparons à présent l'ensemble des électrodes à base de nano-objets carbonés, en incluant le graphite exfolié et les nanotubes de carbone.

La figure 3.30 représente l'évolution de la transparence et de la conductivité de films de graphène exfolié présentés dans la littérature. Sur ce même graphique nous avons ajouté les données relatives aux films de rGO préparés dans le cadre de cette thèse après recuit sous acétylène à 1000 °C (films de GO2 pré-réduits chimiquement au HI). Comme on peut le constater, pour des transmittances élevées, les films réalisés par notre approche sont bien plus conducteurs (résistance carrée environ 40 fois plus basse pour une transmittance de 90 %).^{72, 73}

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la réalisation d'électrodes transparentes de plus de 80 % de transmittance car notre méthode est particulièrement pertinente pour le contrôle précis des films ultra-minces. Il est donc difficile de comparer nos résultats avec ceux des travaux de Green *et al.* dans lesquels aucune électrode de plus de 75 % de transmittance n'a été réalisée.



recuits sous acétylène à 1000 °C (films de GO2 pré-réduits chimiquement au HI) sont davantage conducteurs que les films de NTCs HiPco. On peut en effet estimer que la conductivité des films de rGO est environ 40 % plus importante que celle des films de NTCs HiPco pour des transmittances comprises entre 90 % et 94 %. Comparés aux films de NTCs métalliques, les films de rGO présentent des conductivités sensiblement identiques pour des transmittances supérieures à 90 %.

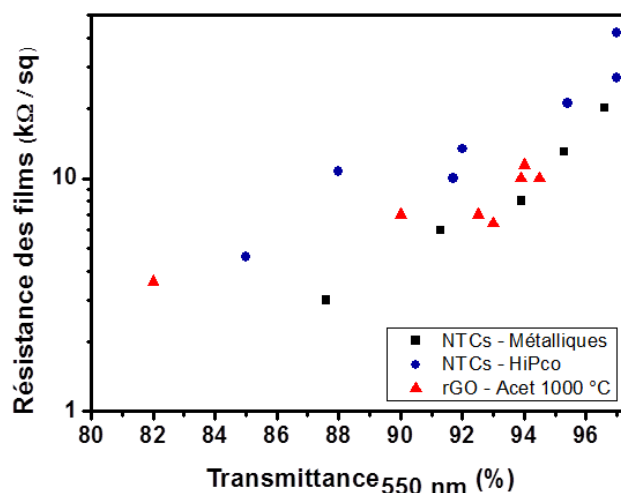


Figure 3.31 - Comparaison des performances de nos films de rGO (recuits sous acétylène à 1000 °C) avec les performances des électrodes de NTCs présentées chapitre 1.

La comparaison entre ces électrodes ne peut cependant pas se faire uniquement du point de vue des performances optiques et électriques et nécessite la prise en compte d'autres paramètres. L'approche multi-étapes (oxydation, exfoliation, formulation, assemblage et réduction) liée à la réalisation des électrodes à base de rGO est plus fastidieuse que celle liée à l'assemblage de nanotubes triés (formulation et assemblage). Cependant, tandis que les électrodes à base de rGO sont réalisées à partir d'un matériau très peu cher (le graphite) le coût des électrodes à base de NTCs triés est bien plus élevé (à ce stade peu avancé du développement commercial des NTCs triés, le prix reste supérieur à 150 €/mg de NTCs métalliques à 95 %. Ce prix sera bien sûr amené à baisser de façon très significative avec la maturité du domaine et l'augmentation de la concurrence). Ainsi, pour des applications visant à couvrir de grandes surfaces, l'intérêt des électrodes à base de rGO va au-delà du critère des performances et représente une voie économiquement accessible.

Par ailleurs, hormis par dopage des films, soulignons que les possibilités d'amélioration de conductivité des films de NTCs sont relativement limitées à partir de cette même source. Au contraire, les films de rGO ont une marge d'amélioration beaucoup plus grande puisqu'il est encore possible d'améliorer les propriétés électriques, entre autres, en optimisant les conditions d'oxydation et d'exfoliation, et surtout, en améliorant la phase de réparation de la structure sp^2 .

Conclusion

L'optimisation des conditions de réduction permet d'éliminer la plupart des fonctions oxygénées et de restaurer des domaines conjugués sur de grandes distances. Les mécanismes exacts liés aux différentes étapes de réduction sont encore mal connus mais le domaine de la réduction du GO est extrêmement actif. Notre approche s'inscrit dans la lignée des traitements multi-étapes afin de tirer profit des avantages conjoints des réductions chimiques et thermiques.

L'analyse des propriétés de conductivité à l'échelle de films ou de feuillets isolés représente également un enjeu de taille allant de paire avec la réduction du GO. A l'heure actuelle, peu de méthodes non destructives existent afin de déterminer la résistance de films ou de feuillets. Par analyse électrochimique des réactivités de surfaces en SECM il est possible de satisfaire à ces critères. Contrairement à l'approche visant à connecter les feuillets par des électrodes, cette technique sensible et sans contact permet de s'affranchir à la fois des procédés de lithographie et des difficultés d'analyse des résultats liées à la prédominance des résistances de contact métal/rGO. La SECM permet ainsi d'établir une cartographie de conductivité de surface précise, quantitative et sur de grandes distances. L'utilisation de la SECM dans le domaine du GO va d'ailleurs plus loin puisque, comme nous le verrons dans la partie « conclusion et perspectives », cette technique permet également de réduire localement les films réalisés.

L'ajustement des épaisseurs des films de GO et des procédures de réduction (chimiques et/ou thermiques) permet de réaliser des électrodes de rGO aux propriétés optiques et électriques contrôlées. La mise en œuvre d'une étape complémentaire de restauration des domaines sp^2 par recuit sous atmosphère d'acétylène représente un pas supplémentaire vers l'amélioration des propriétés électriques des films ultramines réalisés.

Les électrodes à base de films de rGO recuits sous acétylène sont particulièrement performantes comparées aux autres résultats de la littérature dans le domaine du rGO. Ce constat est le même dans le domaine des films constitués de graphène exfolié en voie liquide. Le cas des films de NTCs se prête davantage à la discussion. En effet, si les performances des films de rGO recuits sous acétylène sont meilleures que celles des films HiPco, elles sont sensiblement identiques à celles des films de NTCs métalliques. L'enjeu n'est donc plus lié à la performance des films mais davantage au coût et au moyen de fabrication à superficie égale de ces deux types d'électrodes transparentes. La prise en compte de ces critères dépend par ailleurs des applications visées.

Références bibliographiques

1. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials. *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
2. Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets *via* the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155-158.
3. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Alfred, K.; Yuanyuan, J.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558-1565.
4. Wang, H.; Robinson, J. T.; Li, X.; Dai, H., Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (29), 9910-9911.
5. Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H., Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functionnal Materials* **2009**, *19*, 1987-1992.
6. Wu, Z.-S.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.-M., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* **2009**, *47*, 493-499.
7. Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y., Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* **2008**, *2* (3), 463-470.
8. Cote, L. J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J., Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 11027-11032.
9. Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V., TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2008**, *2* (7), 1487-1491.
10. Pei, S.; Cheng, H.-M., The reduction of graphene oxide. *Carbon* **2012**, *50* (9), 3210-3228.
11. Park, S.; An, J.; Jung, I.; Piner, R. D.; An, S. J.; Li, X.; Velamakanni, A.; Ruoff, R. S., Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters* **2009**, *9* (4), 1593-1597.
12. Zhou, Y.; Bao, Q.; Tang, L. A. L.; Zhong, Y.; Loh, K. P., Hydrothermal Dehydration for the "Green" Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (13), 2950-2956.
13. Ma, J.; Wang, X.; Liu, Y.; Wu, T.; Liu, Y.; Guo, Y.; Li, R.; Sun, X.; Wu, F.; Li, C.; Gao, J., Reduction of graphene oxide with L-lysine to prepare reduced graphene oxide stabilized with polysaccharide polyelectrolyte *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1* (6), 2192-2201.
14. Jo, K.; Lee, T.; Choi, H. J.; Park, J. H.; Lee, D. J.; Lee, D. W.; Kim, B.-S., Stable Aqueous Dispersion of Reduced Graphene Nanosheets via Non-Covalent Functionalization with Conducting Polymers and Application in Transparent Electrodes. *Langmuir* **2009**, *27* (5), 2014-2018.
15. Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H.-M., Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon* **2010**, *48* (15), 4466-4474.
16. Zhao, J.; Pei, S.; Ren, W.; Gao, L.; Cheng, H.-M., Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5245-5252.
17. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D. Z., Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
18. López, V.; Sundaram, R. S.; Gómez-Navarro, C.; Olea, D.; Burghard, M.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F.; Kern, K., Chemical Vapor Deposition Repair of Graphene Oxide: A Route to Highly-Conductive Graphene Monolayers. *Advanced Materials* **2009**, *21* (46), 4683-4686.
19. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (11), 2740-2749.
20. Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A. J.; López-González, J. d. D.; Rojas-Cervantes, M. L.; Martín-Aranda, R. M., Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon* **1995**, *33* (11), 1585-1592.

21. Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M., New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 403-408.
22. Kotov, N. A.; Dékány, I.; Fendler, J. H., Ultrathin graphite oxide–polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: Transition between conductive and non-conductive states. *Advanced Materials* **1996**, *8* (8), 637-641.
23. Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 101-105.
24. Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B., A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Letters* **2007**, *7* (11), 3394-3398.
25. Fernandez-Merino, M. J.; L. Guardia, J. I. P.; Villar-Rodil, S.; Sols-Fernandez, P.; Martinez-Alonso, A.; Tascn, J. M. D., Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 6426-6432.
26. Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F., Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4490-4493.
27. Park, S.; An, J.; Piner, R. D.; Jung, I.; Yang, D.; Velamakanni, A.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6592-6594.
28. Moon, I. K.; Lee, J.; Ruoff, R. S.; Lee, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Communications* **2010**, *1*, 73.
29. Zhou, X.; Zhang, J.; Wu, H.; Yang, H.; Zhang, J.; Guo, S., Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (24), 11957-11961.
30. Wang, G.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (22), 8192-8195.
31. Fan, Z.-J.; Kai, W.; Yan, J.; Wei, T.; Zhi, L.-J.; Feng, J.; Ren, Y.-m.; Song, L.-P.; Wei, F., Facile Synthesis of Graphene Nanosheets via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 191-198.
32. Wan, D.; Yang, C.; Lin, T.; Tang, Y.; Zhou, M.; Zhong, Y.; Huang, F.; Lin, J., Low-Temperature Aluminum Reduction of Graphene Oxide, Electrical Properties, Surface Wettability, and Energy Storage Applications. *ACS Nano* **2012**, *6* (10), 9068-9078.
33. Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Ren, W.; Wang, F.; Dong, S., Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 6116-6120.
34. Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (17), 8535-8539.
35. Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K., Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* **2008**, *8* (1), 323-327.
36. Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Jr., C. A. V.; Ruoff, R. S., Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* **2009**, *47* (1), 145-152.
37. Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B., Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 581-587.
38. Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H., Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15939-15944.
39. Gengler, R. Y. N.; Veligura, A.; Enotiadis, A.; Diamanti, E. K.; Gournis, D.; Józsa, C.; Wees, B. J. v.; Rudolf, P., Large-Yield Preparation of High-Electronic-Quality Graphene by a Langmuir–Schaefer Approach. *Small* **2010**, *6* (1), 35-39.
40. Su, C.-Y.; Xu, Y.; Zhang, W.; Zhao, J.; Liu, A.; Tang, X.; Tsai, C.-H.; Huang, Y.; Li, L.-J., Highly Efficient Restoration of Graphitic Structure in Graphene Oxide Using Alcohol Vapors. *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5285-5292.
41. Zhang, Y.; Guo, L.; Wei, S.; He, Y.; Xia, H.; Chen, Q.; Sun, H.-B.; Xia, F.-S., Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction. *Nanotoday* **2010**, *5* (1), 15-20.

42. Wei, Z.; Wang, D.; Kim, S.; Kim, S.-Y.; Hu, Y.; Yakes, M. K.; Laracuenta, A. R.; Dai, Z.; Marder, S. R.; Berger, C.; King, W. P.; Heer, W. A. d.; Sheehan, P. E.; Riedo, E., Nanoscale Tunable Reduction of Graphene Oxide for Graphene Electronics. *Science* **2010**, 328, 1373-1376.
43. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 270-274.
44. Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S., Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (2), 832-842.
45. Su, Q.; Pang, S.; Alijani, V.; Li, C.; Feng, X.; Müllen, K., Composites of Graphene with Large Aromatic Molecules. *Advanced Materials* **2009**, 21 (31), 3191-3195.
46. Kim, M. C.; Hwang, G. S.; Ruoff, R. S., Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 131, 064704.
47. Jeong, H.-K.; Lee, Y. P.; Jin, M. H.; Kim, E. S.; Bae, J. J.; Lee, Y. H., Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters* **2009**, 470 (4-6), 255-258.
48. Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K. A.; Celik, O.; Mastrogiiovanni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M., Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19 (16), 2577-2583.
49. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I., Modeling of Graphite Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (32), 10697-10701.
50. MacDonald, G. A.; Veneman, P. A.; Placencia, D.; Armstrong, N. R., Electrical Property Heterogeneity at Transparent Conductive Oxide/Organic Semiconductor Interfaces: Mapping Contact Ohmicity Using Conducting-Tip Atomic Force Microscopy. *ACS Nano* **2012**, 6 (11), 9623-9636.
51. Zheng, Q.; Ip, W. H.; Lin, X.; Yousefi, N.; Yeung, K. K.; Li, Z.; Kim, J.-K., Transparent Conductive Films Consisting of Ultralarge Graphene Sheets Produced by Langmuir-Blodgett Assembly. *ACS Nano* **2011**, 5 (7), 6039-6051.
52. Engstrom, R. C.; Weber, M.; Wunder, D. J.; Burgess, R.; Winquist, S., Measurements within the diffusion layer using a microelectrode probe. *Analytical Chemistry* **1989**, 58 (4), 844-848.
53. Bard, A. J.; Crayston, J. A.; Kittlesen, G. P.; Shea, T. V.; Wrighton, M. S., Digital simulation of the measured electrochemical response of reversible redox couples at microelectrode arrays: consequences arising from closely spaced ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry* **1986**, 58 (11), 2321-2331.
54. Bard, A. J.; Fan, F. R. F.; Kwak, J.; Lev, O., Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles. *Analytical Chemistry* **1989**, 61 (2), 132-138.
55. Kwak, J.; Bard, A. J., Scanning electrochemical microscopy. Theory of the feedback mode. *Analytical Chemistry* **1989**, 61 (11), 1221-1227.
56. Marck, C.; Borgwarth, K.; Heinze, J., Micropatterns of Poly(4,4'-dimethoxy-2,2'-bithiophene) Generated by the Scanning Electrochemical Microscope. *Advanced Materials* **2001**, 13 (1), 47-51.
57. Tan, C.; Rodríguez-López, J.; Parks, J. J.; Ritzert, N. L.; Ralph, D. C.; Abruña, H. D., Reactivity of Monolayer Chemical Vapor Deposited Graphene Imperfections Studied Using Scanning Electrochemical Microscopy. *ACS Nano* **2012**, 6 (4), 3070-3079.
58. Amemiya, S.; Bard, A. J.; Fan, F.-R. F.; Mirkin, M. V.; Unwin, P. R., Scanning Electrochemical Microscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* **2008**, 1, 95-131.
59. Yamashita, K.; Takagi, M.; Uchida, K.; Kondo, H.; Takenaka, S., Visualization of DNA microarrays by scanning electrochemical microscopy (SECM). *Analyst* **2001**, 126 (8), 1210-1211.
60. Ruiz, V.; Liljeroth, P.; Quinn, B. M.; Kontturi, K., Probing Conductivity of Polyelectrolyte/Nanoparticle Composite Films by Scanning Electrochemical Microscopy. *Nano Letters* **2003**, 3 (10), 1459-1462.
61. Liljeroth, P.; Quinn, B. M.; Ruiz, V.; Kontturi, K., Charge injection and lateral conductivity in monolayers of metallic nanoparticles. *Chemical Communications* **2003**, (16), 1570-1571.
62. Zhang, J.; Barker, A. L.; Mandler, D.; Unwin, P. R., Effect of Surface Pressure on the Insulator to Metal Transition of a Langmuir Polyaniline Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (31), 9312-9313.
63. Leroux, Y.; Schaming, D.; Ruhlmann, L.; Hapiot, P., SECM Investigations of Immobilized Porphyrins Films. *Langmuir* **2010**, 26 (18), 14983-14989.
64. Azevedo, J.; Bourdillon, C.; Derycke, V.; Campidelli, S.; Lefrou, C.; Cornut, R., Contactless Surface Conductivity Mapping of Graphene Oxide Thin Films Deposited on Glass with Scanning Electrochemical Microscopy. *Analytical Chemistry* **2013**, 85 (3), 1812-1818.

65. Geim, A. K.; Novoselov, K. S., The Rise of Graphene. *Nature Materials* **2007**, 6, 183-191.
66. Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials* **2007**, 6, 652-655.
67. Li, X.; Qi, W.; Mei, D.; Sushko, M. L.; Aksay, I.; Liu, J., Functionalized Graphene Sheets as Molecular Templates for Controlled Nucleation and Self-Assembly of Metal Oxide-Graphene Nanocomposites. *Advanced Materials* **2012**, 24 (37), 5136-5141.
68. Johari, P.; Shenoy, V. B., Modulating Optical Properties of Graphene Oxide: Role of Prominent Functional Groups. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7640-7647.
69. Dang, T. T.; Pham, V. H.; Hur, S. H.; Kim, E. J.; Kong, B.-S.; Chung, J. S., Superior dispersion of highly reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 376 (1), 91-96.
70. Cheng, M.; Yang, R.; Zhang, L.; Shi, Z.; Yang, W.; Wang, D.; Xie, G.; Shi, D.; Zhang, G., Restoration of graphene from graphene oxide by defect repair. *Carbon* **2012**, 50 (7), 2581-2587.
71. Yamaguchi, H.; Eda, G.; Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M., Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films. *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 524-528.
72. Liang, Y. T.; Hersam, M. C., Highly Concentrated Graphene Solutions via Polymer Enhanced Solvent Exfoliation and Iterative Solvent Exchange. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 17661-17663.
73. Coleman, J. N., Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Accounts of Chemical Research* **2013**, 46 (1), 14-22.
74. Green, A. A.; Hersam, M. C., Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation. *Nano Letters* **2009**, 9 (12), 4031-4036.

Chapitre 4

Effet photovoltaïque à l'interface carbone/silicium

Introduction	161
1. Les cellules photovoltaïques inorganiques : Etat de l'art.....	162
1.1. Principe de la conversion photovoltaïque	162
1.2. Caractéristiques d'une cellule solaire	164
1.3. Différentes générations de cellules PV inorganiques	165
1.4. Cellules PV carbone/silicium	166
2. Partie expérimentale : Moyens d'évaluation des propriétés des hétérojonctions	170
2.1. Introduction aux phénomènes de recombinaisons de surface et de volume	170
2.2. Principe de la mesure par Time Resolved Microwave Conductivity	172
2.3. Procédure de réalisation des hétérojonctions	173
3. Analyses des hétérojonctions nanotubes de carbone/silicium.....	175
3.1. Séparation des charges induites par la formation de l'hétérojonction	175
3.2. Influence de la densité et du type de tubes sur la séparation des charges	178
4. Réduction des films de graphène oxydé et évolution des caractéristiques des cellules	181
5. Perspectives	183
5.1. Influence de l'environnement sur les propriétés photovoltaïques	183
5.2. Une plateforme d'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone	185
Conclusion	189
Références bibliographiques.....	190

" Plus une découverte est originale, plus elle semble évidente par la suite. "

Arthur Koestler

Introduction

Ce chapitre est dédié à l'intégration des électrodes à base de NTCs et de rGO, obtenues grâce à la méthode de dépôt par transfert de films de tensioactifs, dans des dispositifs photovoltaïques (PV) de type carbone/silicium. L'enjeu de ce chapitre n'est pas de s'inscrire dans la course au rendement de conversion engagée en 2007 mais plutôt d'étudier les propriétés des interfaces carbone/silicium et leur impact sur le fonctionnement des cellules. Nos travaux reposent tout particulièrement sur l'analyse complémentaire des propriétés électroniques de ces interfaces par TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*) et par des mesures électriques de jonctions carbone/silicium sous éclaircissement. La TRMC nous renseigne sur l'efficacité de la dissociation des charges et nous permet d'accéder à la durée de vie des porteurs de charge. Les mesures effectuées à l'échelle des cellules nous indiquent les propriétés photovoltaïques des dispositifs par collecte des charges séparées.

La section 1 de ce chapitre est consacrée à la présentation du fonctionnement des cellules solaires inorganiques ainsi qu'à l'évolution du domaine au cours de ces dernières années. La section 2 présente le principe de fonctionnement de la TRMC ainsi que les procédés de fabrication utilisés pour l'obtention de nos cellules tests. Les analyses réalisées par modifications de la densité et du type de NTCs ainsi que par modification du dopage du silicium sont présentées section 3. Dans la section 4 nous étudions l'influence de la réduction des films de GO sur les caractéristiques (séparation et collecte des charges) TRMC et PV. La section 5 présente les résultats obtenus par étude des effets de dopage induits par l'environnement mais également par la fonctionnalisation non covalente des films carbonés. La complémentarité des méthodes d'analyse et la sensibilité des interfaces aux effets de dopage nous permettent de poser les bases de futures études du laboratoire.

1. Les cellules photovoltaïques inorganiques : Etat de l'art

1.1. Principe de la conversion photovoltaïque

La conversion photovoltaïque consiste en la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Cette transformation est possible par l'utilisation d'un semiconducteur, dont l'efficacité de conversion dépend de son coefficient d'absorption (fonction de la longueur d'onde), et de la largeur de sa bande interdite (E_G). Cette largeur de bande interdite correspond à l'énergie séparant le haut de la bande de valence du bas de la bande de conduction ($E_G = E_C - E_V$).

Lors de l'absorption par un semiconducteur d'un photon d'énergie égale ou supérieure à E_G , son énergie est transférée à un électron occupant initialement un état de la bande de valence. Cet électron est promu vers un état excité de la bande de conduction et il laisse dans la bande de valence une place vide appelée « trou » partageant les principales caractéristiques d'un électron mais portant une charge positive (notons que la mobilité des trous peut être sensiblement différente de celle des électrons comme c'est le cas dans le silicium). Ainsi, dans le cas où l'énergie du photon incident est proche de E_G , l'absorption conduit à la formation d'une paire électron-trou (figure 4.1.a). Lorsque l'énergie du photon est très supérieure à E_G une paire électron trou est également créée et la désexcitation des charges jusqu'aux bords des bandes (de conduction pour l'électron, de valence pour le trou) se fait par un processus de thermalisation où l'excès d'énergie est cédé au réseau cristallin sous forme de chaleur. Si l'énergie du photon est inférieure à E_G , aucune paire électron-trou n'est formée faute d'état d'énergie pouvant accepter l'électron.

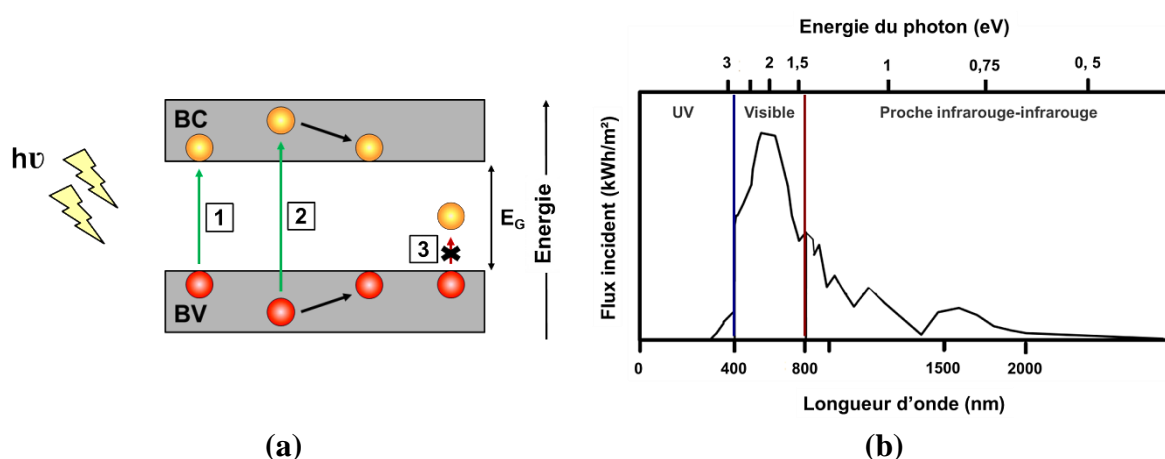


Figure 4.1 - (a) Schéma de principe des différents processus d'absorption d'un photon par un semiconducteur. 1 : l'énergie du photon est proche de E_G et mène à la création d'une paire électron-trou. 2 : l'énergie du photon est très supérieure à E_G , l'excédent d'énergie est cédé au réseau cristallin par thermalisation. 3 : l'énergie du photon est inférieure à E_G , aucune paire électron-trou n'est créée. (b) Spectre du rayonnement solaire incident au niveau de la mer.¹

Le rayonnement solaire incident est constitué de photons dont les longueurs d'onde s'étendent du proche infrarouge (> 800 nm) à l'ultra-violet (< 400 nm) et est particulièrement intense dans toute la gamme visible (figure 4.1.b). Un semiconducteur à large bande interdite n'absorbe donc qu'une faible partie de ce rayonnement. Le silicium dont la largeur de bande interdite est de 1.1 eV est particulièrement intéressant puisqu'il peut absorber une large proportion du rayonnement solaire, en particulier dans toute la gamme UV-visible et une partie de l'infra-rouge.

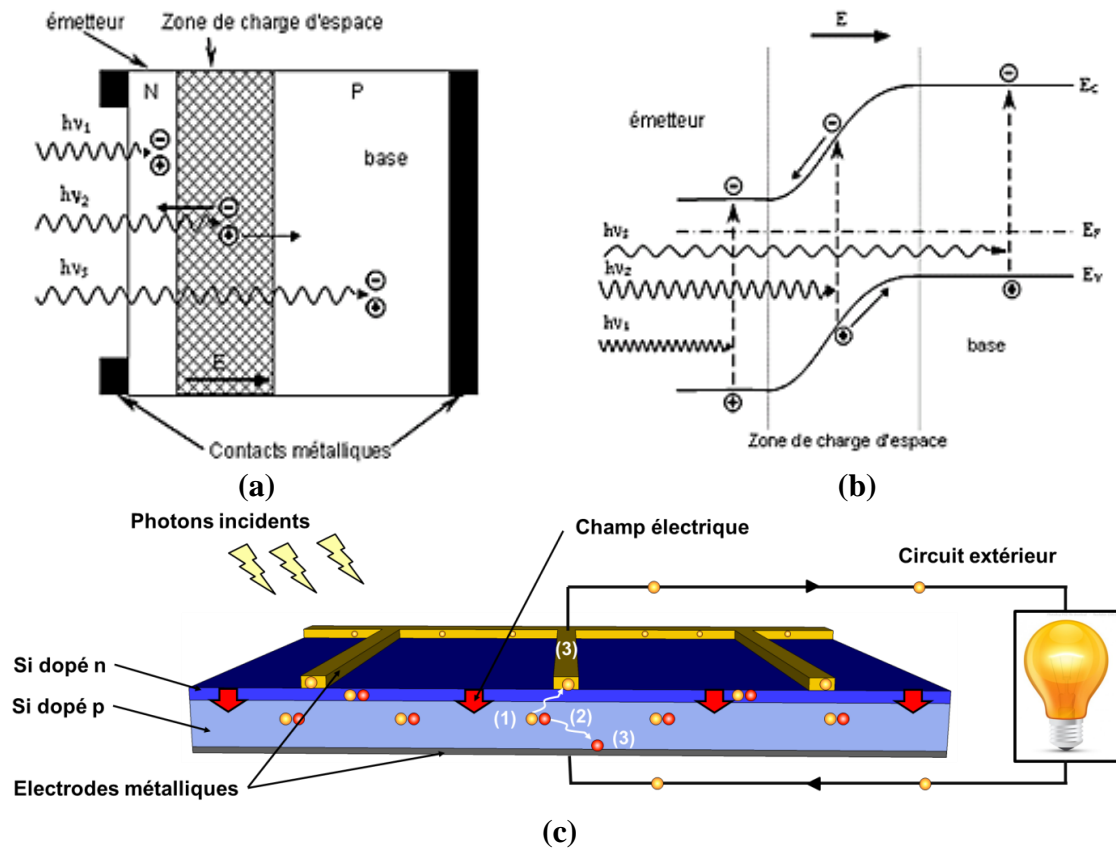


Figure 4.2 - Schéma de principe d'une cellule PV en silicium. (a-b) Structure et diagramme de bandes associés.² (c) Séparation et collecte des charges. (1) Création d'une paire électron-trou. (2) Séparation des paires électron-trou grâce au champ électrique et diffusion des charges à travers le semiconducteur. (3) Collecte des charges par le circuit extérieur.

Du fait de leurs charges opposées, l'électron et le trou d'une même paire sont liés par attraction électrostatique. Pour obtenir un courant électrique (figure 4.2.a), il est nécessaire de séparer ces charges (figure 4.2.b) puis de les collecter (figure 4.2.c). Prenons le cas d'une cellule photovoltaïque (PV) à hétérojonction (en silicium) : elle se compose de deux principales zones, la zone p, appelée « base » et dopée avec des éléments chimiques accepteur d'électrons (tels que le bore) et la zone n, appelée « émetteur », dopée avec des éléments donneurs d'électrons (tels que le phosphore). A la jonction de ces deux semiconducteurs n et p se forme une zone de charge d'espace (ZCE) au sein de laquelle

règne un champ électrique qui tend à repousser les électrons vers la zone n et les trous vers la zone p. La circulation des charges se fait alors dans le circuit extérieur et un courant électrique est créé.

Le fonctionnement d'une cellule PV repose donc sur trois étapes :

- l'absorption de lumière par le semiconducteur menant à la formation de paires électron-trou ;
- la séparation de ces paires dans une zone de fort champ électrique ;
- la diffusion et la collecte des charges via les contacts métalliques.

Dans ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au deuxième point, qui est généralement le plus limitant.

1.2. Caractéristiques d'une cellule solaire

Le fonctionnement d'une cellule PV peut-être modélisé par le circuit électrique de la figure 4.3.a.

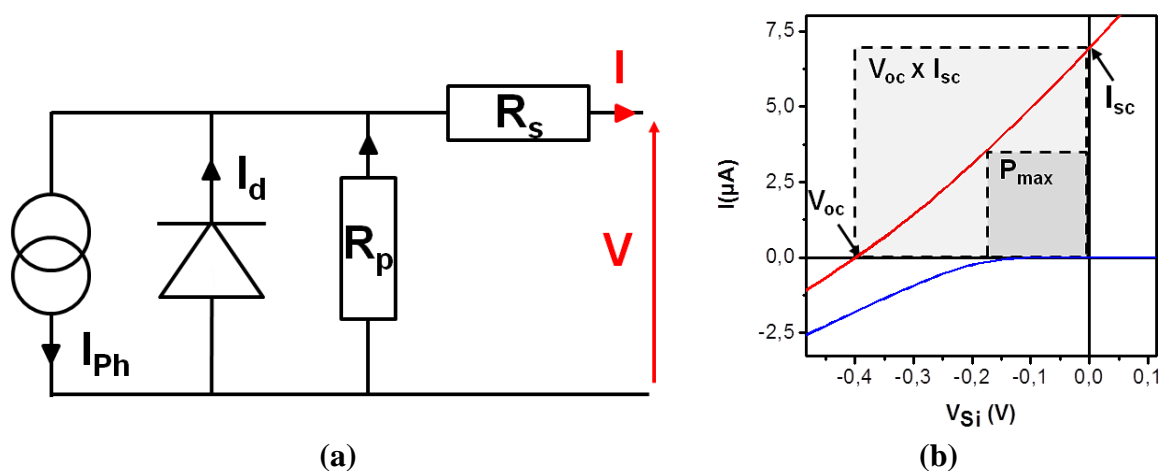


Figure 4.3 - Schéma électrique et grandeurs caractéristiques d'une cellule solaire. (a) Cellule solaire modélisée par un circuit simple comprenant un générateur de courant, une diode et deux résistances. (b) Caractéristique électrique $I(V)$ d'une des cellules PV réalisée, dans le noir (courbe bleue) et sous éclairement (courbe rouge) et grandeurs caractéristiques associées.

Ce modèle se compose de différents éléments :

- un générateur de courant représentant le courant photo-généré (I_{ph}) ;
- une diode modélisant le caractère redresseur de la cellule dans le noir (courbe bleue - figure 4.3.b) ;
- une résistance série R_s prenant en compte les pertes ohmiques ;
- une résistance parallèle R_p modélisant les courants parasites qui traversent la cellule.

Plusieurs grandeurs sont utilisées pour caractériser les propriétés des cellules PV (figure 4.3.b) :

- le courant de court-circuit (noté I_{SC} pour *Short Circuit Current*) : courant généré par la cellule à tension nulle ;
- la tension de circuit ouvert (notée V_{OC} pour *Open Circuit Voltage*) : tension aux bornes d'une cellule PV soumise à un rayonnement lorsqu'il ne circule aucun courant ;
- le facteur de forme (noté FF pour *Fill Factor*) : facteur déterminé à partir d'une courbe $I(V)$ et correspondant au ratio de la puissance maximale (P_{max}) et du produit $I_{SC} \times V_{OC}$.
- le rendement de conversion : rapport entre la puissance maximale générée et la puissance du rayonnement solaire incident. Pour le déterminer, il est nécessaire de disposer d'une source de lumière calibrée possédant la même intensité et le même spectre que le soleil (ce qui n'est pas notre cas).

Pour déterminer ces grandeurs les caractéristiques des cellules sont évaluées en mesurant l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué au silicium. Les mesures sont effectuées dans le noir (courbe bleue - figure 4.3.b) et sous éclairement (courbe rouge - figure 4.3.b).

1.3. Différentes générations de cellules PV inorganiques

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique fut observée pour la première fois par le physicien E. Becquerel en 1839. Il faudra cependant attendre 1930 pour voir apparaître les premières cellules PV expérimentales à base d'oxyde cuivreux puis de sélénium. En 1954 les premières cellules à base de silicium sont conçues.¹

Plusieurs générations de cellules sont à distinguer. Les cellules dites de première génération sont à base de plaquettes (150 - 300 μm d'épaisseur) de silicium monocristallin ou polycristallin et consistent en la formation d'une jonction p-n. Leur rendement est typiquement de l'ordre de 20 %. Les cellules PV de deuxième génération sont, quant à elles, constituées de couches minces de matériaux. Cette génération englobe les cellules

réalisées à partir de silicium amorphe ou encore de tellure de cadmium (par exemple). Ces cellules de deuxième génération présentent plusieurs avantages puisqu'elles nécessitent un volume moins important de matériau que les cellules de première génération et que la finesse des couches permet de réaliser des modules flexibles. Cependant, à l'heure actuelle, les rendements de ces cellules de deuxième génération sont inférieurs à ceux de la première et certaines cellules utilisent des éléments rares à la surface de la terre ce qui compromet leur déploiement à grande échelle.

Les cellules de troisième génération ont pour objectif d'améliorer significativement les rendements des modules. Pour ce faire différentes pistes sont actuellement étudiées comme les cellules à multi-jonctions dont le principe consiste à empiler plusieurs matériaux possédant des largeurs de bande interdite différentes, chacune optimisée pour une partie différente du spectre solaire (cellule GaIn/GaInS/Ge par exemple).

L'émergence des nanotechnologies ouvrent de nouvelles possibilités dans le domaine du photovoltaïque. Les futures cellules pourraient ainsi contenir des nanomatériaux (NTCs, graphène, nanoparticules semiconductrices, etc) dans le but d'améliorer leurs performances.¹ La conception de ces cellules nécessite de relever de nombreux défis tels que l'intégration à moindre coût de ces nanostructures ainsi que la compréhension des mécanismes de dissociation et de transport des charges impactés par les nano-objets.³

1.4. Cellules PV carbone/silicium

La littérature est riche d'études récentes portant sur l'intégration de nanotubes de carbone dans différents types de cellules solaires organiques. Les nanotubes sont alors utilisés de façon complémentaire à d'autres matériaux, par exemple pour améliorer la conductivité des polymères. Pour plus d'informations le lecteur peut notamment se référer aux publications de Imahori et de D'Souza et Ito.^{4, 5}

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux dispositifs PV réalisés à partir de films de nano-objets déposés sur silicium. Ces cellules sont conçues sur le même modèle que les cellules à hétérojonction classiques à l'exception du fait que le film de nano-objets carbonés assure simultanément la formation de la jonction et la collecte des charges.

L'intégration de NTCs dans des cellules à base de silicium étant plus ancienne que celle du graphène nous présentons ci-dessous les grandes lignes de l'évolution des cellules à base de nanotubes.⁶ Nous reviendrons à la fin de cette présentation sur les données plus récentes concernant les hétérojonctions graphène/silicium.

Les propriétés photovoltaïques des jonctions NTCs/silicium reposent sur la génération de charges au sein du silicium et sur leur dissociation au niveau de la barrière de potentiel

créée à l'interface. Le film de NTCs est alors le collecteur de trous tandis que le silicium permet le transport des électrons. Cette vision est commune à toutes les approches mais quelques différences au niveau des mécanismes exacts régissant ces systèmes restent sujettes à débat.⁶ Deux types de fonctionnement ont été proposés : celui d'une hétérojonction de type p-n et celui d'une jonction *MIS* (pour *Metal Insulator Semiconductor*) se rapprochant d'une jonction Schottky (jonction formée entre un métal et un semiconducteur).

Dans le cas d'une jonction p-n, les nanotubes sont considérés comme le matériau de type p, les photons étant alors générés dans le silicium de type n (noté nSi) (figure 4.4.a). Dans le cas d'une jonction *MIS* les nanotubes jouent le rôle du métal, la fine couche d'oxyde à la surface du silicium sert d'isolant et le silicium dopé n est le semiconducteur (figure 4.4.b). Dans les deux cas, lors de la création de la jonction, des électrons sont transférés depuis le silicium et il se forme à la surface de celui-ci une ZCE, siège du champ électrique pouvant séparer les charges et réduire les recombinaisons.

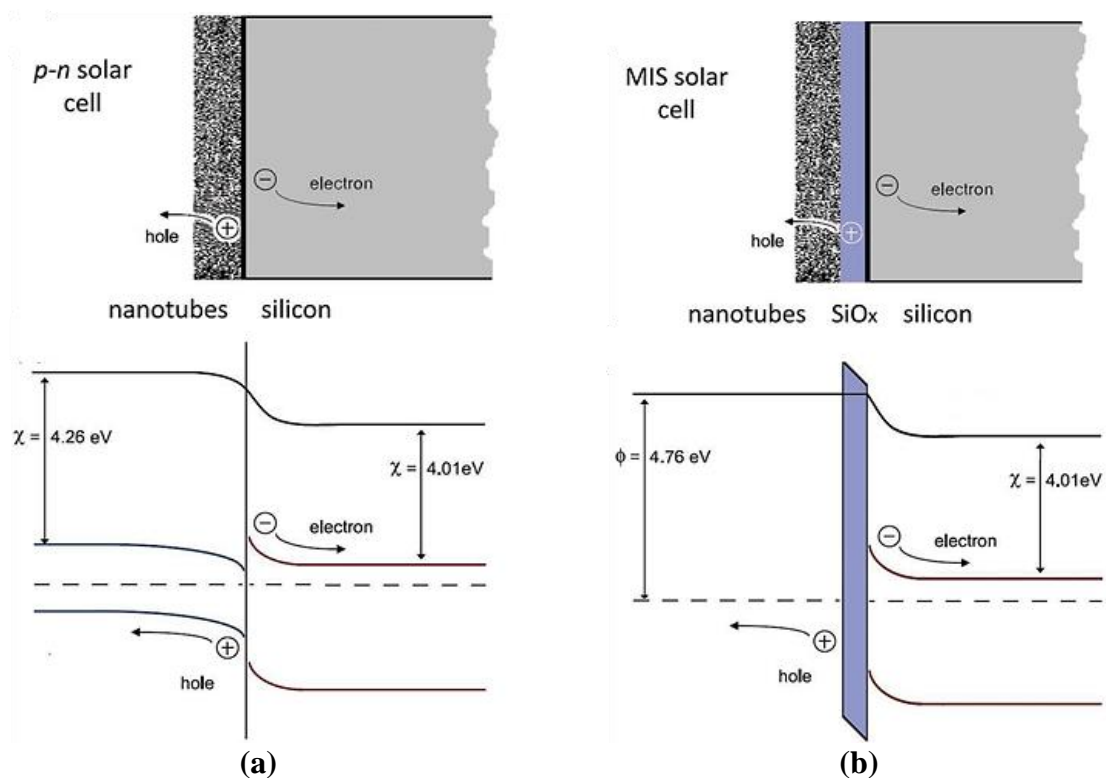


Figure 4.4 - Représentations schématisques et diagrammes d'énergie pour une cellule NTCs/silicium fonctionnant grâce à (a) une hétérojonction p-n et (b) une jonction MIS. Dans cet exemple, l'affinité électronique, le travail de sortie et la bande interdite des NTCs semiconducteurs sont de 4.26 eV, 4.76 eV et 0.7 eV. Le travail de sortie du film de nanotubes métalliques est fixé à 4.76 eV tandis que les valeurs de l'affinité électronique et de la bande interdite du silicium sont de 4.01 eV et 1.12 eV.⁶

Les premiers travaux portant sur les cellules à hétérojonction NTCs/nSi remontent à 2007 avec l'utilisation de nanotubes double-parois. En dehors du premier rendement de

1.3 % obtenu pour ces dispositifs, les travaux de Wei *et al.* ont montré qu'il était essentiel d'avoir un bon contact électrique entre le nSi et l'électrode métallique collectant les charges afin de minimiser la résistance série de la cellule (diminution de R_s - figure 4.4).⁷ La diminution de cette résistance série a d'ailleurs permis au groupe de Jia d'améliorer ce rendement pour atteindre la valeur de 7.4 %.⁸ En 2008, une cellule à base de NTCs monoparois a été réalisée par Li, atteignant un rendement de 1.3 %. Dans ces travaux et dans les suivants Li *et al.* ont notamment exploré les effets de dopage engendrés par un traitement au SOCl_2 des films de NTCs.⁹

Les propriétés optiques de l'électrode de NTCs sont également un paramètre important dans ces dispositifs comme en attestent les travaux de Jia *et al.*¹⁰ A l'heure actuelle la compréhension des mécanismes se base essentiellement sur l'hypothèse d'une absorption très majoritaire de la lumière par le silicium. Malgré plusieurs études, il est encore difficile d'évaluer précisément l'impact de l'absorption par les nanotubes dans le cas de films très minces (cet effet est souvent considéré comme négligeable pour des films dont l'absorbance est inférieure à 15 %).^{11, 12}

En 2011, Jia *et al.* ont réalisé une cellule atteignant un rendement de 13.8 % en dopant le film de NTCs à l'acide nitrique (HNO_3). Ce dopage améliore la séparation et le transport des charges mais la stabilité dans le temps de tels dispositifs peut être sujette à discussion.¹³ Cette même équipe a également étudié l'effet de l'encapsulation des films¹⁴ ainsi que le rôle de la couche d'oxyde séparant NTCs et silicium.¹⁵ Ainsi, en 2012, elle a montré que les performances des cellules pouvaient être ajustées en éliminant (grâce à des vapeurs d'acide fluorhydrique) ou en faisant croître (grâce à des vapeurs de HNO_3) cette couche d'oxyde.¹⁵ Ces travaux suggèrent donc un mécanisme proche de celui d'une jonction *MIS* où une couche d'oxyde séparant NTCs et silicium permet l'obtention des meilleures propriétés photovoltaïques. Des travaux récents affirment cependant que cette couche d'oxyde est nuisible au fonctionnement des cellules et que les performances sont nettement améliorées par formation directe d'une hétérojonction de type p-n sans couche d'oxyde.¹⁶ De cette dernière étude il ressort également que l'amélioration actuelle des performances des cellules nécessite la mise en œuvre de nombreuses étapes de fabrication et de dopage pour atteindre un rendement d'environ 11 %. D'autres travaux ont également montré qu'un rendement de 15% était atteignable par ajout d'une couche de TiO_2 sur le film de NTCs.¹⁷ La réalisation de ces systèmes hybrides pour l'amélioration des performances des cellules fait nécessairement appel à l'utilisation de techniques d'assemblages permettant de contrôler les morphologies des films réalisés.

Les études liées aux interfaces graphène/silicium sont plus récentes et moins nombreuses ; on retrouve cependant les mêmes problématiques et enjeux.¹⁸⁻²¹ Par exemple, il a été montré que les performances des cellules pouvaient être considérablement

améliorées par dopage chimique, ce dernier entraînant une amélioration du facteur de forme par une diminution de la résistance du film (diminution de R_s - figure 4.5.a) et une augmentation de la tension de circuit ouvert (figure 4.5).¹⁸

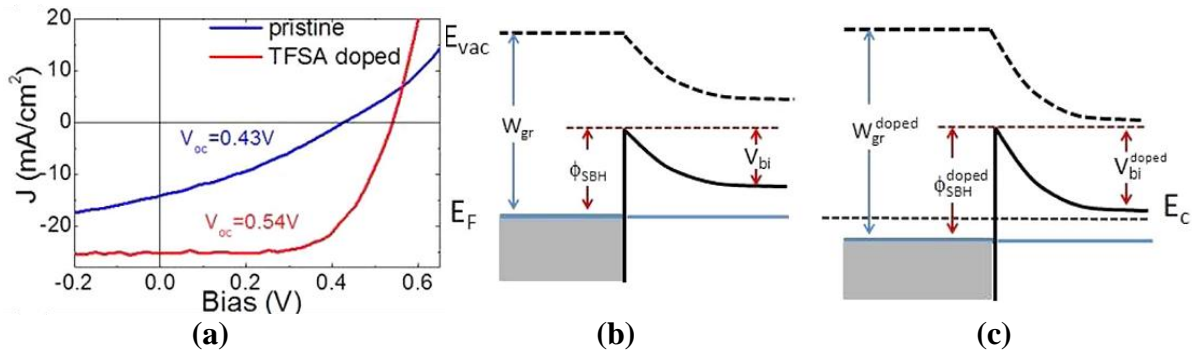


Figure 4.5 - Amélioration des performances d'une cellule graphène/silicium par dopage. (a) Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel et (b-c) diagrammes d'énergie avant et après dopage.¹⁸

Malgré les améliorations notables, au cours de ces dernières années, des dispositifs PV à base de nano-objets carbonés leurs performances n'ont pas encore atteint celles des cellules à hétérojonction de silicium. Ce constat doit être nuancé au vue des progrès très significatifs réalisés seulement en l'espace de quelques années. L'amélioration future de ces dispositifs passe par une meilleure compréhension:

- des mécanismes régissant ces interfaces carbone/silicium ;
- des effets de l'environnement (notamment de l'eau et de l'oxygène) ;
- des effets de dopage.

Les travaux présentés dans le cadre de cette thèse sont orientés vers la compréhension des différents mécanismes mis en jeu dans ces cellules. L'objectif des études préliminaires réalisées n'est pas d'améliorer les rendements mais de poser les jalons de futures études concernant *i)* les moyens d'évaluation des propriétés photovoltaïques des interfaces carbone/silicium et *ii)* l'influence de paramètres expérimentaux tels que les caractéristiques des films de nano-objets carbonés ou l'environnement (rôle de l'eau et/ou de l'oxygène par exemple).

2. Partie expérimentale : Moyens d'évaluation des propriétés des hétérojonctions

Le but des dispositifs réalisés est de séparer les charges liées en charges libres pouvant être collectées. L'efficacité de cette séparation est conditionnée par les propriétés de l'interface carbone/silicium. Par ailleurs, outre la séparation en charges libres, les paires électron-trou photo-générées peuvent également subir des recombinaisons. Ces recombinaisons dégradent les performances photovoltaïques. Leur origine doit donc être comprise et leurs effets minimisés.

Les mécanismes de recombinaison au sein des hétérojonctions nano-objets carbonés/silicium sont encore mal connus. Notre étude exploratoire vise donc à analyser ces recombinaisons. Pour ce faire nous utilisons de façon combinée : la TRMC (pour *Time Resolved Microwave Conductivity*) d'une part, et l'évolution des caractéristiques des dispositifs PV d'autre part. Après avoir rappelé les différents types de recombinaisons nous présentons le principe de fonctionnement de la TRMC puis la procédure de fabrication des cellules PV étudiées dans ce travail.

2.1. Introduction aux phénomènes de recombinaisons de surface et de volume

Trois types de mécanismes de recombinaison des porteurs de charge sont à distinguer au sein d'un semiconducteur (figure 4.6) :

- les recombinaisons directes ou bande à bande ;
- les recombinaisons Auger ;
- les recombinaisons Shockley-Read-Hall (notées SRH).

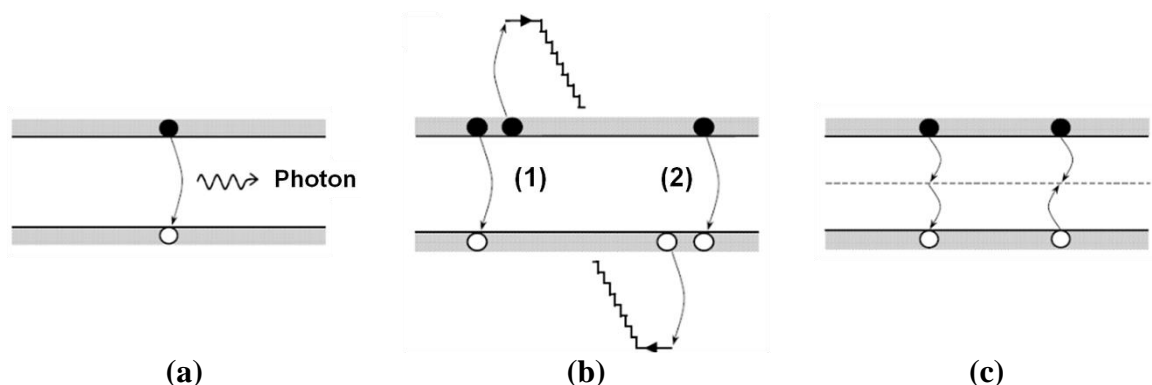


Figure 4.6 - Schéma des principaux processus de recombinaisons dans un semiconducteur.²

Le processus de recombinaison radiative ou inter-bandes est défini comme l'inverse du processus de photogénération (figure 4.6.a). Les recombinaisons Auger sont des

recombinaisons à trois particules où l'énergie libérée lors de la recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence est transférée à un autre électron ou un autre trou (figure 4.6.b). Enfin, les recombinaisons SRH sont liées à la présence d'impuretés ou de défauts au sein de la structure cristalline du silicium introduisant des niveaux d'énergie discrets au sein du gap du matériau. Ces défauts peuvent momentanément piéger les électrons (ou les trous) avant de les renvoyer vers la bande de conduction (la bande de valence). Ces niveaux discrets peuvent également jouer le rôle de centres de recombinaison des paires électron-trou par la capture d'un électron de la bande de conduction et d'un trou de la bande de valence (figure 4.6.c). Dans le silicium les recombinaisons sont principalement de type Auger et SRH.

A ces trois principaux mécanismes s'ajoutent les recombinaisons de surface dont on peut distinguer plusieurs types :

- à la surface du semiconducteur peuvent exister de nouveaux états d'énergie situés dans la bande interdite. Ces états donnent lieu à des recombinaisons similaires au mécanisme SRH de volume. De plus, à proximité de la surface, une accumulation ou une déplétion de charges donne lieu à une courbure des bandes qui affecte localement les probabilités de recombinaisons ;

- en surface, un certain nombre de molécules (tels que H_2O , O_2) peuvent être adsorbées. Ces molécules peuvent capter des électrons et/ou des trous modifiant ainsi la mobilité des charges et favorisant les recombinaisons.

Ce type de recombinaisons va jouer un rôle important dans notre étude puisque les nano-objets sont déposés à la surface de substrats de silicium.

Cependant, dans les systèmes nano-objets carbonés/silicium considérés il est également nécessaire de considérer les mécanismes de recombinaison ayant lieu dans le film de nano-objets. En effet, en dehors de l'absorption d'un photon par ce film, les charges générées dans le silicium peuvent également passer la barrière de potentiel située à la jonction. Dans ce cas de figure, le trou et l'électron ne sont pas dissociés par l'interface et les recombinaisons peuvent prendre place au sein du film de nano-objets. Dans le cadre de notre étude nous accédons aux caractéristiques de recombinaisons globales et nous ne ferons donc pas de différence entre les recombinaisons au sein du silicium, à l'interface ou encore dans les films de nano-objets carbonés.

2.2. Principe de la mesure par Time Resolved Microwave Conductivity

La TRMC est une méthode basée sur la mesure de la variation de la puissance des micro-ondes réfléchies par un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une impulsion laser. Cette variation notée $(\Delta P(t)/P)$ est causée par une variation $\Delta\sigma(t)$ de la conductivité de l'échantillon induite par la photo-génération de charges.

Pour de faibles perturbations de la conductivité, une relation de proportionnalité entre $\Delta P(t)/P$ et $\Delta\sigma(t)$ a été établie :

$$\frac{\Delta P(t)}{P} = A\Delta\sigma(t) = Ae\sum_i \Delta n_i(t)\mu_i$$

Avec $\Delta n_i(t)$ le nombre de porteurs de charge en excès i au temps t , μ_i la mobilité du porteur de charge i et A le facteur de sensibilité. Ce facteur de sensibilité est indépendant du temps mais dépend de la fréquence des micro-ondes et de la conductivité de l'échantillon.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 4.7. La source lumineuse pulsée provient d'un laser Nd:YAG fournissant des impulsions de 7 ns Infra-Rouge (IR) de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm, la radiation à 355 nm étant obtenue par triplement de cette radiation IR. Les micro-ondes incidentes sont générées par une diode Gunn délivrant de manière continue une radiation à 30 GHz. Les micro-ondes réfléchies sont détectées puis le signal est amplifié avant d'être transmis à l'oscilloscope. Dans notre cas l'illumination des échantillons se fait sur la face sur laquelle le film de nano-objets est déposé tandis que l'énergie du laser est de l'ordre du $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

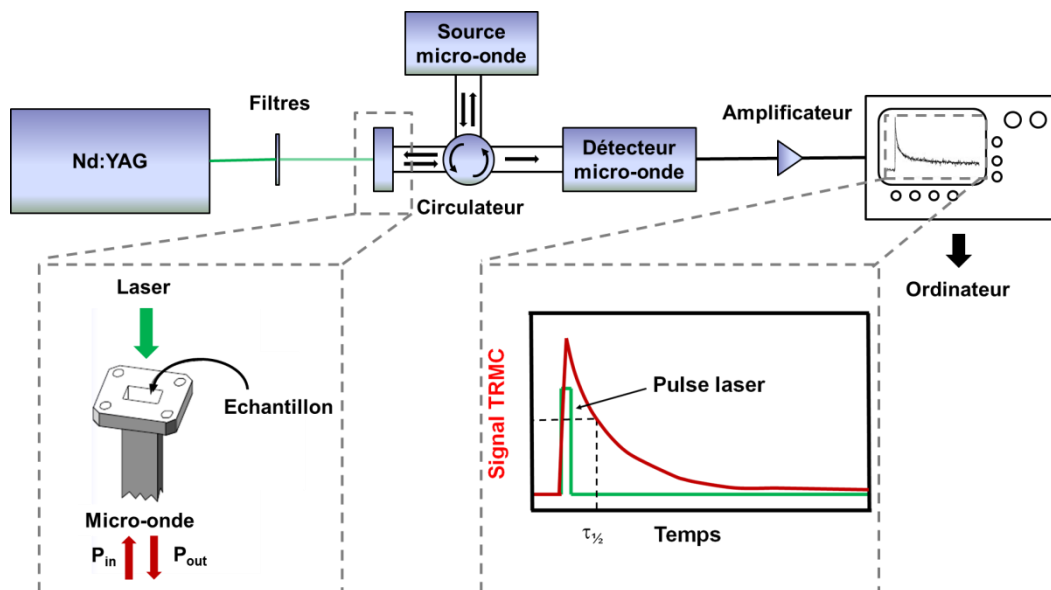


Figure 4.7 - Schéma du dispositif expérimental et représentation de l'évolution d'un signal TRMC pour un pulse laser donné.

Le signal TRMC obtenu permet de suivre directement et sans contact la décroissance du nombre d'électrons et de trous après le pulse laser par recombinaison ou piégeage des porteurs de charge (figure 4.7). L'allure globale du signal est généralement caractérisée par le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$, correspondant au temps nécessaire pour obtenir la moitié de l'intensité maximale du signal.

Les analyses par TRMC sont utilisées, par exemple, pour déterminer les durées de vie des porteurs de charge au sein de nanoparticules photocatalytiques (telles que le TiO_2)^{22, 23} ou de semiconducteurs.^{24, 25} Les études liées aux mécanismes de recombinaison dans et à la surface d'un substrat de silicium mettent en avant toute la difficulté de séparer et de déterminer avec précision les contributions des différents types de recombinaisons (volume et surface).²⁶

L'objectif des analyses réalisées dans le cadre de cette thèse est de corréler les données obtenues par les analyses TRMC aux propriétés des cellules PV réalisées afin de mieux comprendre les effets électroniques régissant ces dispositifs.

2.3. Procédure de réalisation des hétérojonctions

Nous étudions les hétérojonctions NTCs/silicium obtenues par dépôt de films de nano-objets carbonés de différentes morphologies et de différentes propriétés électriques sur des substrats de silicium dopés n et p. Les cellules sont réalisées à partir de wafer de deux pouces de silicium de type n (Phosphore, 1-10 Ohm.cm, couche d'oxyde de 500nm) et de type p (Bore, 1-20 Ohm.cm, couche d'oxyde de 170nm). Par des étapes de dépôt de résine, d'exposition, de développement et de gravure humide (BHF), la couche d'oxyde est gravée localement jusqu'au silicium (figure 4.8.a). Il s'en suit deux étapes de gravure sèche par RIE (*Reactive Ion Etching*) permettant de nettoyer les résidus de résine (plasma de O_2) et de graver l'oxyde natif (plasma de SF_6) s'étant reformé lors du nettoyage à l'oxygène. Les dépôts de nano-objets carbonés sont ensuite réalisés par transfert d'un film hémisphérique (dans le cas des NTCs) ou par transfert d'un film vertical (dans le cas des grands feuillets de GO). Notons que la gravure humide du SiO_2 étant isotrope, elle permet de former une cavité à pente très douce (pente à 24.5% sur la figure 4.8.b) favorable au dépôt d'un film continu de nano-objets (évitant les effets observés au chapitre 1 dans le cas de canaux abrupts de type "tranchées" réalisés par gravure sèche).

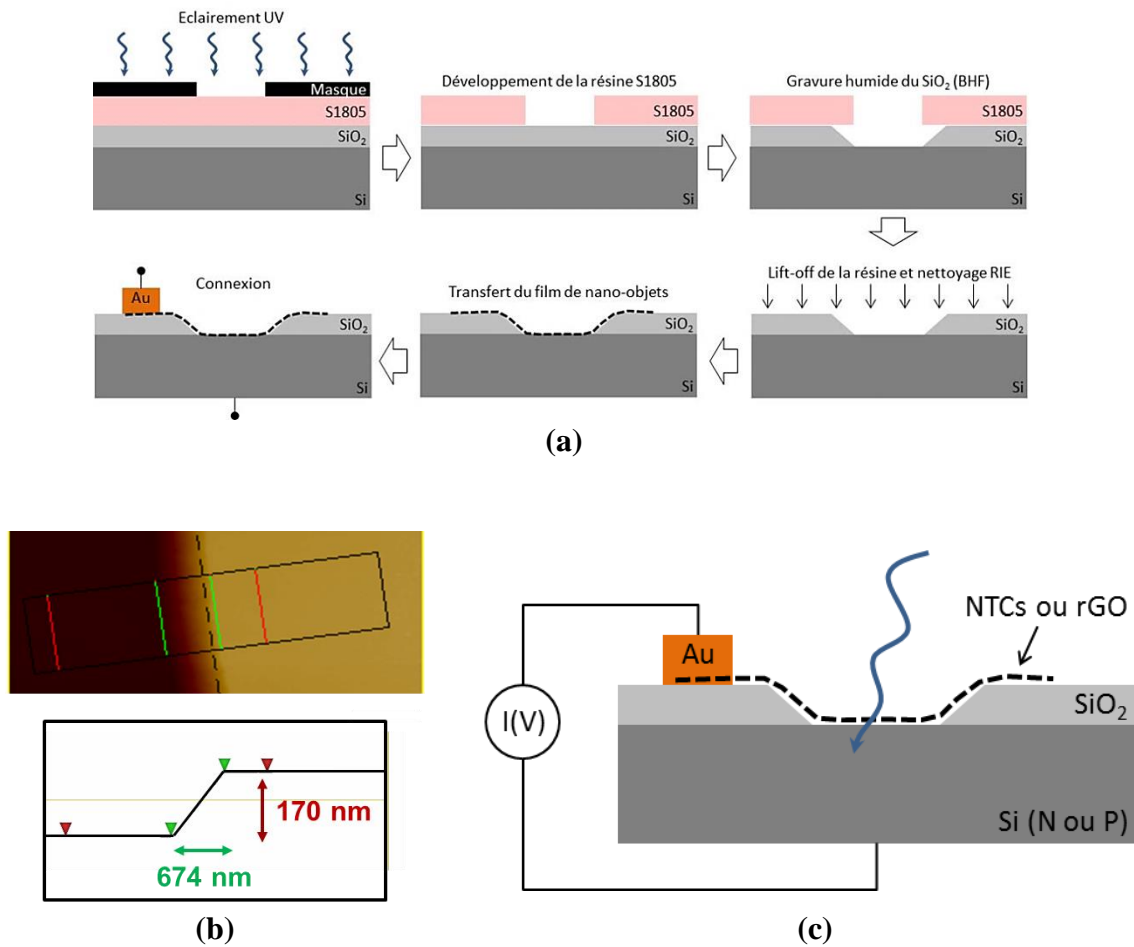


Figure 4.8 - Réalisation des cellules solaires. (a) Procédure menant à la réalisation des cellules. (b) Gravure humide de la couche d'oxyde jusqu'à atteindre le silicium et (c) Schéma de principe des dispositifs réalisés.

Les dispositifs réalisés sont ensuite mesurés dans le noir et sous éclairage en lumière blanche ($P_{\text{lum}} = 11 \text{ mW/cm}^2$ soit environ dix fois moins que la puissance solaire). Pour mesurer l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée côté silicium, une électrode (un plot d'or) est posée à la surface du film de nano-objets (figure 4.8.c) à l'aide d'un micromanipulateur. Les mesures sont réalisées dans une enceinte dont l'environnement peut être contrôlé (mesures sous vide ou à l'air) et dans laquelle des recuits sous vide à 100°C peuvent être réalisés (notamment pour éliminer l'eau adsorbée sur les surfaces).

3. Analyses des hétérojonctions nanotubes de carbone/silicium

La variation du type de silicium (n et p), du type de nanotubes (HiPco, triés métalliques et triés semiconducteurs), sont autant de paramètres permettant d'explorer les propriétés des systèmes réalisés. Nous démontrons notamment le potentiel de la TRMC pour analyser ces interfaces NTCs/silicium.

3.1. Séparation des charges induites par la formation de l'hétérojonction

La figure 4.9.a permet de comparer les signaux obtenus lors de l'analyse par TRMC d'un substrat de silicium dopé n (nSi) et d'un substrat nSi sur lequel a été déposé un film de NTCs de type HiPco couvrant 45 % de la surface (réalisation des films - chapitre 1). Il est important de souligner que les taux de couverture sont déterminés par traitement d'images AFM (logiciel PicoImage). Compte tenu de la difficulté à déconvoluer l'effet de la taille de la pointe AFM, ces taux ne doivent pas être considérés comme des mesures absolues. En revanche, les comparaisons des taux de couverture entre les différents systèmes présentés sont fiables (l'incertitude estimée entre les différentes mesures n'excédant pas 5 %).

Les signaux TRMC sont proportionnels (à mobilité fixée) au nombre de porteurs de charge créés par le pulse laser de 7 ns. Dans notre cas, ces porteurs de charge sont essentiellement générés dans le silicium, la transparence des films de NTCs analysés étant supérieure à 98 % (propriétés optiques des films monocouches - chapitre 1).

Pour une surface nSi sans NTCs la décroissance du signal est typique de celle observée par Kunst *et al.*²⁷ Sur la figure 4.9.a on observe qu'après dépôt d'un film de NTCs : *i*) le nombre de porteurs de charge, mesurés directement après la fin du pulse laser, est environ 3 fois plus important en présence du film que sur nSi seul (indiquant qu'une fraction moins significative des charges générées se recombine pendant la durée même du pulse) et que *ii*) le temps de demi-vie des charges photo-générées est environ 10 fois plus long (évolution de 0.45 μ s à 4.2 μ s).

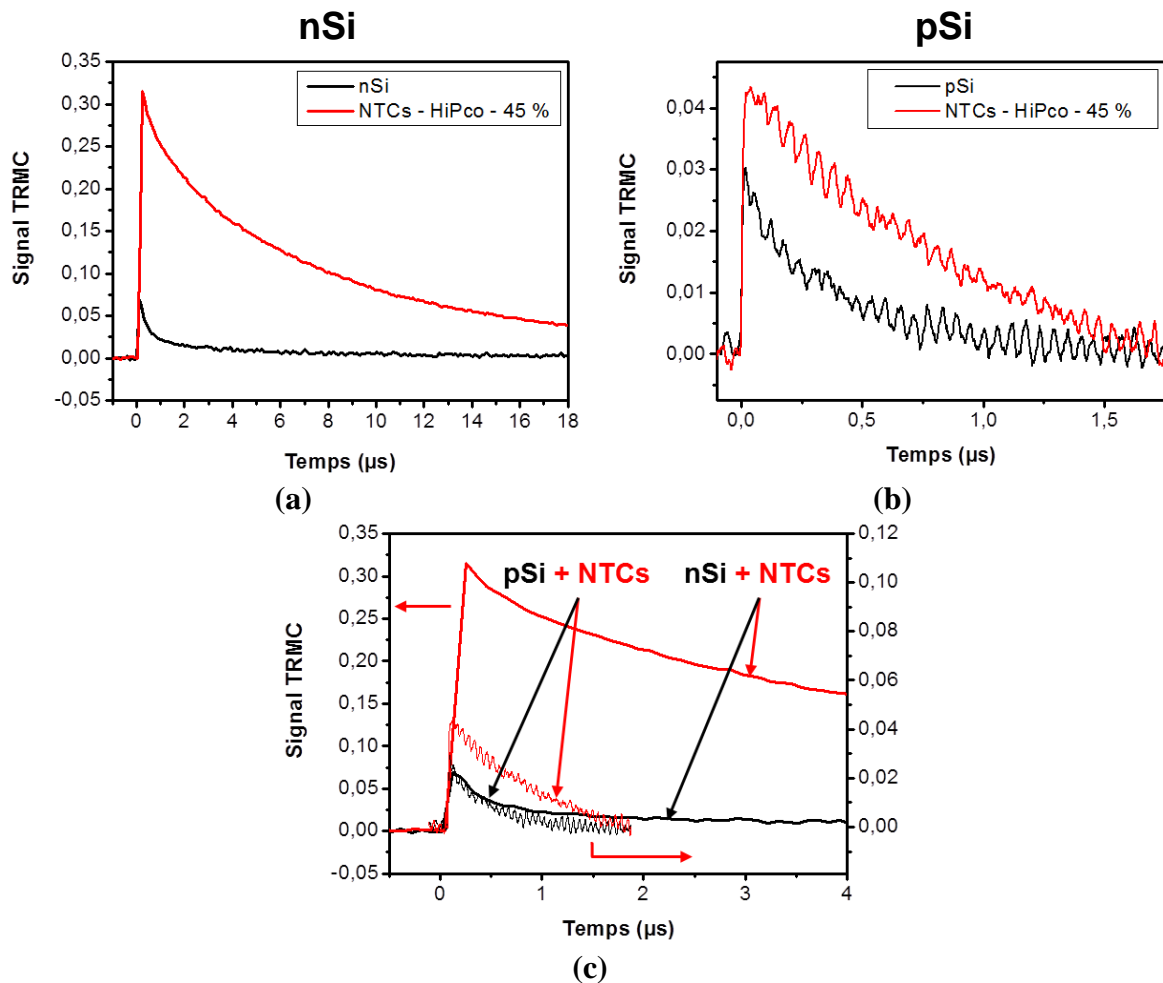


Figure 4.9 - Signaux TRMC obtenus pour des échantillons avec et sans NTCs (taux de couverture de 45 %) sur (a) nSi et (b) pSi. (c) Superposition des quatre signaux. Durée du pulse = 7 ns et $\lambda = 355$ nm.

Le cas des films déposés sur pSi (figure 4.9.b) est radicalement différent puisque, d'une part, les intensités des signaux sont bien plus faibles (surtout après dépôt du film de NTCs) et, d'autre part, la cinétique de recombinaison est moins affectée (temps de demi-vie seulement doublé en présence d'un film de NTCs). Sur la figure 4.9.c on observe clairement que, tandis que les signaux des surfaces de silicium vierges dopées n et p évoluent de façon relativement semblable, l'ajout de NTCs influence de façon très différente les cinétiques de recombinaison et donc la durée de vie des porteurs de charge. Les faibles durées de vie observées dans le cas de pSi traduisent la recombinaison rapide des charges générées. Ainsi, les jonctions NTCs/pSi ne permettent pas de séparer efficacement les paires électron-trou créées.

Les diagrammes de bandes de ces systèmes permettent de rendre compte de ces observations expérimentales (figure 4.10). Les films étant réalisés à partir d'une source de nanotubes HiPco, non triés (2/3 de NTCs semiconducteurs et 1/3 de NTCs métalliques), il faut prendre en compte les diagrammes relatifs aux NTCs semiconducteurs et métalliques

déposés sur nSi et pSi. Comme le montre la figure 4.10, la formation d'une jonction NTCs/nSi conduit à la formation d'une barrière de potentiel importante capable de séparer efficacement les charges. En revanche, l'hétérojonction NTCs/pSi ne donne pas lieu au développement d'une ZCE et l'absence de champ électrique à l'interface ne permet donc pas une séparation efficace des charges.

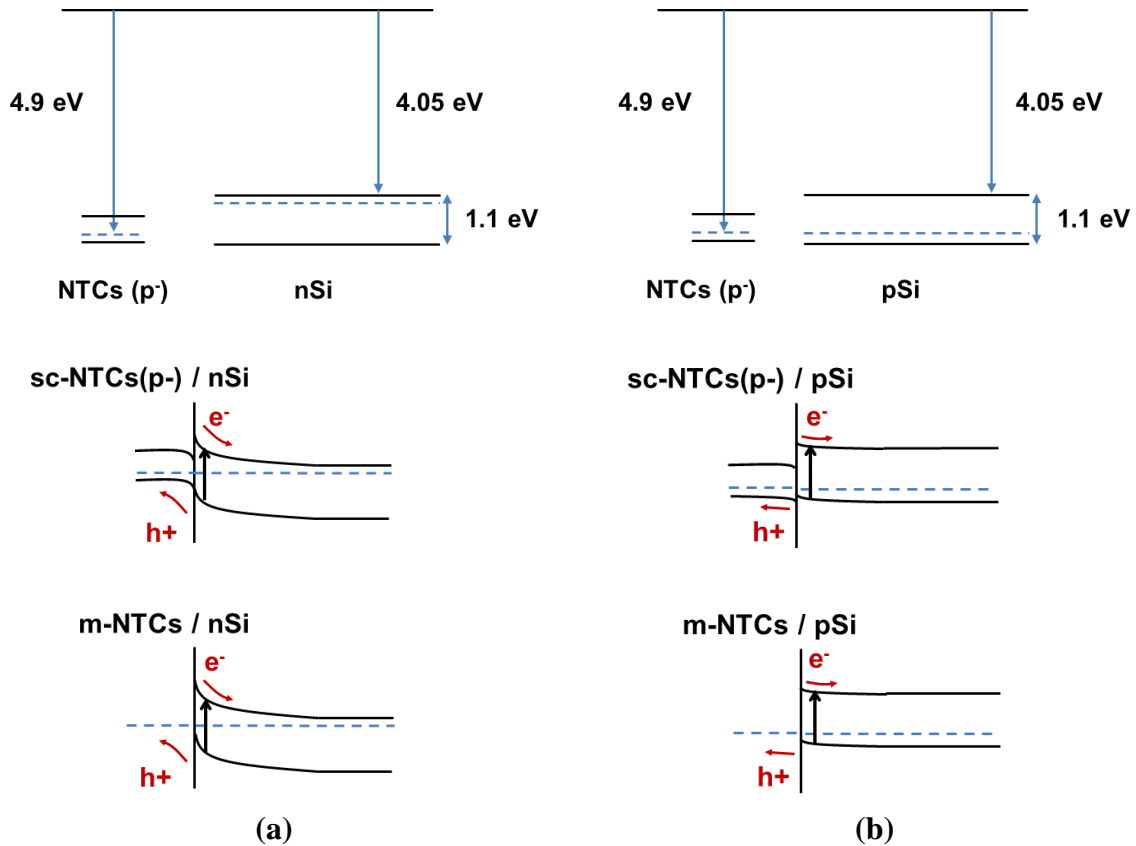


Figure 4.10 - Niveaux d'énergie et diagrammes de bandes associés (a) à une jonction NTCs-HiPco/nSi et (b) à une jonction NTCs-HiPco/pSi. Dans cet exemple, le travail de sortie du film de nanotubes est fixé à 4.9 eV tandis que les valeurs de l'affinité électronique et de la bande interdite du silicium sont de 4.05 eV et 1.1 eV. La bande interdite des NTCs semiconducteurs est fixée à 0.6 eV. sc-NTCs et m-NTCs désignent les NTCs semiconducteurs et métalliques respectivement. Le dopage p- associé aux NTCs semiconducteurs provient de l'environnement, nous rediscuterons de ce point dans la partie 5.

Ces résultats issus d'expériences TRMC peuvent être comparés aux résultats obtenus en cellules PV. Comme on peut l'observer sur la figure 4.11 les caractéristiques de nos cellules à base de silicium dopé n (figure 4.11.a) et dopé p (figure 4.11.b) sont très différentes :

- dans l'obscurité, la courbe $I(V)$ sur silicium de type n a bien un caractère fortement redresseur (pas de courant à $V > 0$ V) typique d'une jonction p-n (pour les NTCs semiconducteurs) ou Schottky (pour les NTCs métalliques).

- sous éclairage, le courant I_{SC} photo-généré à $V = 0$ V est ~ 10000 fois (figures 4.11.a-b) plus important sur nSi que sur pSi. La tension V_{OC} , indicateur de la

hauteur de la barrière de potentiel à l'interface, est 5.7 fois plus grande dans le cas d'une cellule NTCs/nSi que dans le cas d'une cellule NTCs/pSi.

Ces observations sont donc en accord avec les diagrammes de bandes de la figure 4.10.

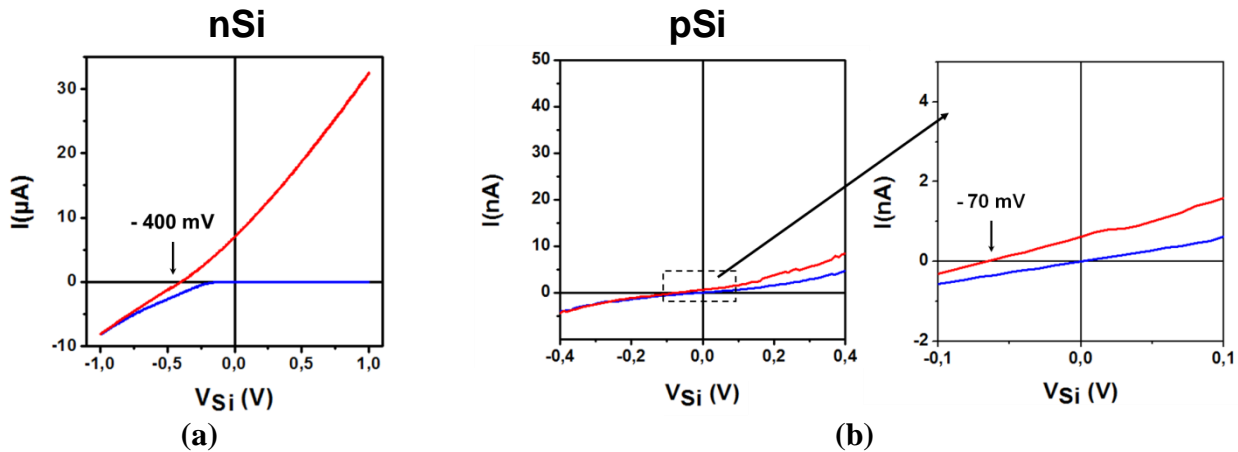


Figure 4.11 - Caractéristiques $I(V)$ dans le noir (courbe bleue) et sous éclairage (courbe rouge) de cellules PV composées d'un film de NTCs HiPco (deux couches) déposé sur (a) nSi et (b) pSi.

A l'air, les hétérojonctions à base de NTCs réalisées sur nSi sont beaucoup plus efficaces que celles sur pSi. Cette efficacité accrue de la séparation des charges sur nSi est à la fois mesurée par TRMC et par le V_{OC} des cellules et est en accord avec les diagrammes de bandes de ces interfaces.

3.2. Influence de la densité et du type de tubes sur la séparation des charges

Nous avons étudié l'influence de la densité en NTCs de type HiPco sur nSi. Pour ce faire la densité des films déposés a été ajustée afin d'obtenir des taux de couverture allant de 12 à 45 %. Comme on peut l'observer sur la figure 4.12 plus la densité en NTCs est élevée plus la demi-vie des porteurs de charge est longue.

De ces signaux on peut extraire deux informations :

- après le pulse laser, le signal augmente d'un facteur deux, par rapport au silicium, dès lors que la densité en NTCs atteint 23 % et n'augmente plus pour des densités supérieures ;
- la durée de vie des porteurs de charges augmente de façon très significative avec le taux de couverture puisqu'un facteur 30 sépare les temps de demi-vie obtenus pour des taux de recouvrement de 12 et de 45 %.

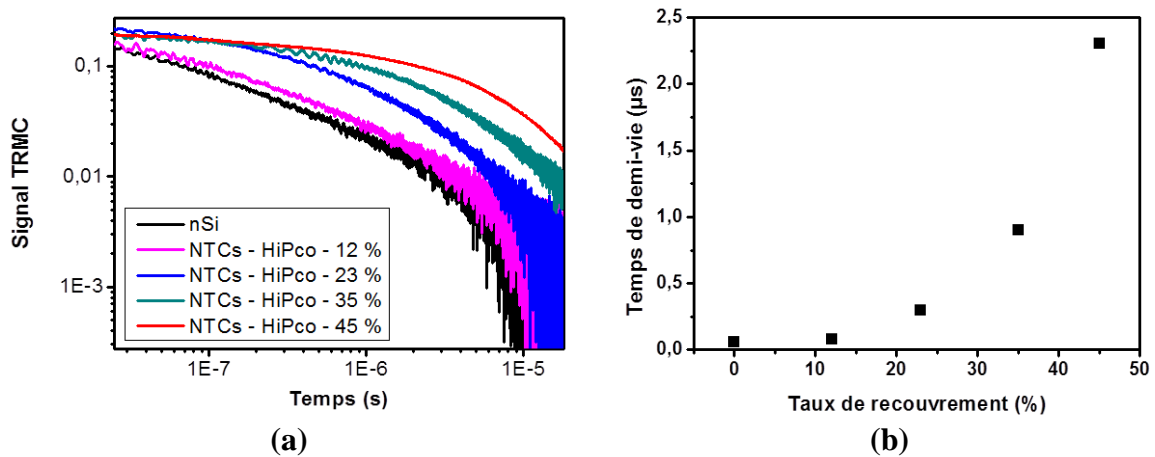


Figure 4.12 - Evolution des signaux TRMC (représentation en log/log) et des temps de demi-vie par ajustement de la densité de films de NTCs HiPco. Durée du pulse = 7 ns et $\lambda = 355$ nm.

Du premier point, on peut déduire qu'un taux de couverture de 23 % de la surface en NTCs HiPco est suffisant pour séparer efficacement toutes les charges créées à l'interface. En effet, dans le cas contraire, l'intensité du signal à la fin du pulse laser continuerait d'augmenter en fonction du taux de couverture au-delà de 23%.

Concernant le second point, l'augmentation de la durée de vies des porteurs de charges avec la densité de NTCs déposés signifie que les recombinaisons électrons/trous à la surface sont de plus en plus défavorisées. Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation progressive du nombre de connexions NTCs/NTCs dans le film. L'amélioration de la conductivité du film lorsque la percolation du réseau de NTCs augmente contribuerait alors à évacuer les trous de la zone où les charges ont été produites et séparées. Les électrons quant à eux diffusent principalement dans le silicium. Les recombinaisons observées aux temps longs et pour des taux de couverture élevés seraient donc essentiellement associées à celles ayant lieux sur la face de l'échantillon opposée à celles où les charges ont été créées.

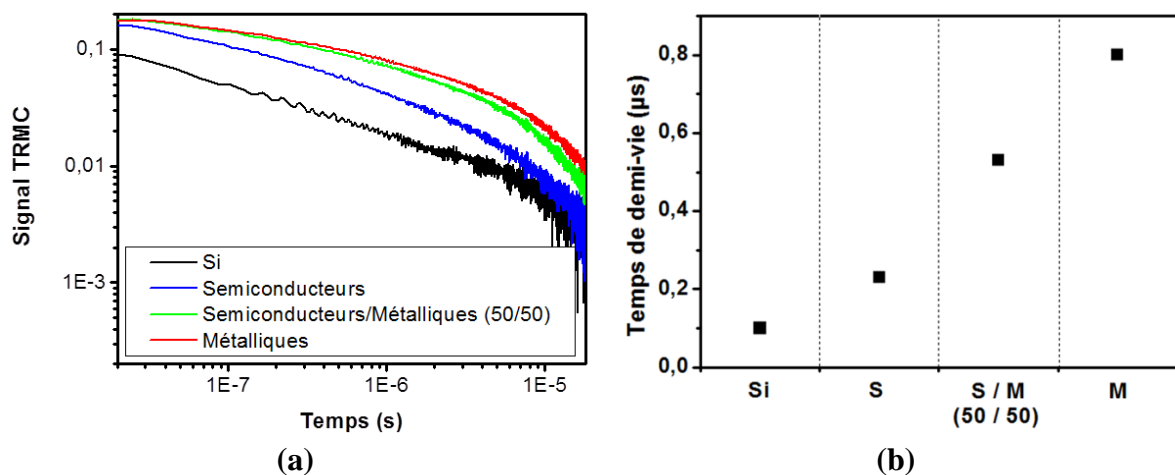


Figure 4.13 - Evolution des signaux TRMC (représentation en log/log) par réalisation de films de NTCs métalliques et semiconducteurs (95%). Durée du pulse = 7 ns et $\lambda = 355$ nm.

Afin de distinguer les contributions des NTCs semiconducteurs et métalliques à la séparation des charges, nous avons analysé l'évolution des signaux lors du dépôt de films de NTCs triés. Trois solutions ont été réalisées à partir de NTCs métalliques et semiconducteurs commerciaux issus de la société *NanoIntegris* (purs à 95 %). Les résultats des analyses TRMC sont présentés sur la figure 4.13. Le premier constat vient de l'intensité des signaux à la fin du pulse puisque ces intensités sont sensiblement identiques quelle que soit la nature des NTCs déposés (figure 4.13.a). La quantité de charges générées et non-encore recombinées à la fin du pulse est donc la même dans les différents cas. Ceci prouve que les deux types d'interfaces sc-NTCs/nSi et m-NTCs/nSi séparent efficacement les charges, en bon accord avec les diagrammes de bandes de la figure 4.10.a. Au temps longs, on constate cependant que les décroissances sont sensiblement différentes et que la durée de vie des porteurs de charge la plus longue est associée aux jonctions à base de NTCs métalliques (figure 4.13.b). Ces résultats sont à rapprocher de ceux décrits plus hauts dans le cas de réseaux denses : l'utilisation de nanotubes métalliques améliore la conductivité du film de NTCs et permet aux trous de diffuser rapidement loin de la zone où les charges ont été photo-générées et séparées. Ainsi, si les interfaces à base de NTCs métalliques présentent de meilleures performances que celles à base de NTCs non triés, ce n'est pas uniquement parce qu'ils forment une électrode dont la résistance série (R_s) est plus faible mais également parce qu'en permettant d'éloigner les trous plus efficacement loin de la zone où sont séparées les charges, ces NTCs métalliques limitent les recombinaisons. Ceci est bien montré par TRMC, technique dans laquelle les effets d'extraction des charges côté carbone ne sont pas mélangés avec leur séparation à l'interface.

4. Réduction des films de graphène oxydé et évolution des caractéristiques des cellules

Des films continus de GO ont été formés sur nSi par transfert de film vertical à l'échelle d'un wafer deux pouces complet (dépôt homogène de 3 nm d'épaisseur - chapitre 2). Une fois le GO transféré, le wafer de silicium est découpé en plusieurs substrats. Les mêmes films de GO sont réduits par différents traitements tout d'abord chimique (réduction au HI) puis thermiques (350 °C et 600 °C). Le but de cette étude est d'établir une passerelle entre les analyses TRMC et les évolutions des propriétés photovoltaïques des systèmes considérés.

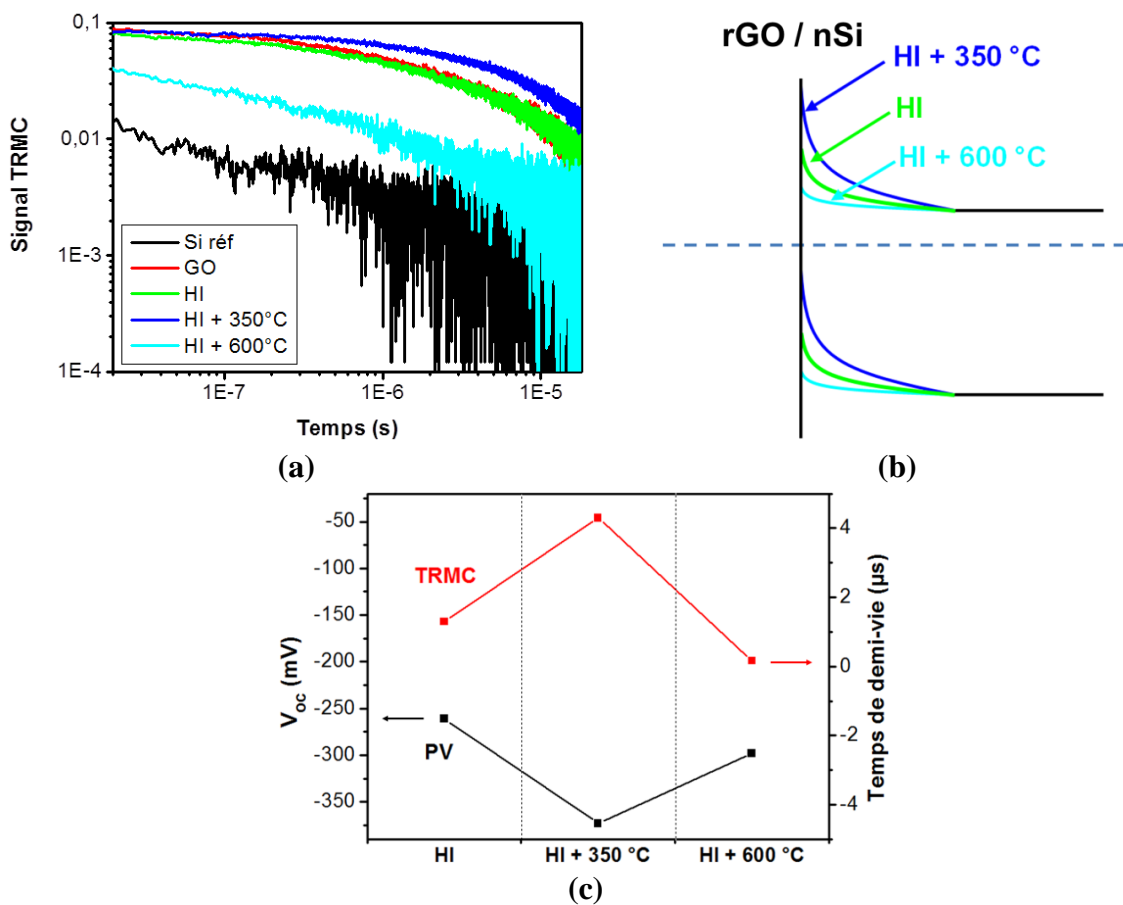


Figure 4.14 - Evolution des propriétés de la cellule rGO/nSi en fonction des conditions de recuits. (a) Evolution du signal TRMC (représentation en log/log). (b) Proposition de diagramme de bandes pouvant expliquer une meilleure séparation de charges après recuit à 350 °C qu'à 600 °C. (c) Evolution du V_{oc} des cellules PV et du temps de demi-vie mesuré en TRMC. Durée du pulse TRMC = 7 ns et $\lambda = 355$ nm.

La TRMC permet d'étudier des interfaces carbone/silicium même lorsque le film déposé est isolant (non réduit ou non percolant) ce qui n'est pas le cas de l'analyse complémentaire via le V_{oc} des cellules PV. Un allongement très significatif de la durée de vie des porteurs de charge est d'ores et déjà observé par TRMC lors du dépôt du GO initial

(non réduit). Bien que le film ne constitue pas alors une électrode conductrice, il influence déjà très fortement la séparation des charges.

Après réduction chimique au HI et recuit à 350 °C, la durée de vie des porteurs est encore plus longue. En revanche, le recuit à 600 °C mène à l'obtention d'un signal moins intense à la fin du pulse laser mettant en évidence des cinétiques de recombinaison plus rapides (mécanismes semblables aux recombinaisons dans le silicium seul). Les différences observées sur les signaux TRMC témoignent d'un point important : l'évolution de la hauteur de barrière à l'interface rGO/Si en fonction des conditions de réduction ne suit pas directement l'évolution de sa conductivité. En effet, le courant I_{SC} mesuré au niveau des cellules évolue de 24 μA (réduction au HI + 350 °C) à 33 μA (réduction au HI + 600 °C). Cette évolution témoigne parfaitement de la diminution de la résistance série due à l'amélioration des propriétés électriques du film de rGO. En revanche, le V_{OC} et le temps de demi-vie sont maximum après l'étape HI + 350°C (figure 4.14.c) et non pour le rGO le plus réduit. Ceci est tout à fait compatible avec une diminution du travail de sortie du rGO lors du recuit à 600 °C. La figure 4.14.b, représente de façon schématique la forme de la barrière à l'interface rGO/Si pour trois valeurs du travail de sortie du rGO rendant compte à la fois des mesures TRMC et PV.

Cette observation expérimentale confirme la complémentarité de ces deux approches. Toutes deux permettent de caractériser la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface (et donc l'efficacité de la séparation de charges) mais sous deux angles différents puisque la TRMC nous renseigne sur la durée de vie des porteurs de charge tandis que les mesures effectuées à l'échelle des cellules nous indiquent les performances photovoltaïques des dispositifs en termes de V_{OC} et de I_{SC} .

Dans le cas du rGO, il est donc particulièrement important de noter que l'amélioration des propriétés électriques des films avec la réduction permet certes une meilleure collecte des charges (et une amélioration des performances par une diminution de la résistance série) mais n'est pas favorable à la dissociation de ces dernières. En effet, après recuit à haute température, le rGO est légèrement de type n et la jonction rGO/nSi devient moins efficace pour séparer les charges. Dans le cas des jonctions rGO/nSi un compromis doit donc être trouvé entre dissociation et extraction des charges. Notons qu'au chapitre 3, les mesures de transistors à base de feuillets individuels de rGO avaient montré un déplacement du point de neutralité (minimum de la courbe $I_D(V_{GS})$) vers les tensions V_{GS} négatives pour les plus forts recuits. Cette observation, synonyme d'un rGO plus riche en électrons est également en très bon accord avec les mesures présentées sur la figure 4.14.

Enfin, précisons que cette étude ouvre la porte à l'exploitation des signaux TRMC pour mesurer de façon directe et sans contact l'évolution du travail de sortie du rGO et son utilisation pour la prédiction du V_{OC} des cellules sans recours à des étapes de microfabrication.

5. Perspectives

5.1. Influence de l'environnement sur les propriétés photovoltaïques

L'environnement joue un rôle crucial sur les caractéristiques des cellules PV. La sensibilité des propriétés électroniques des nanotubes de carbone vis-à-vis de l'environnement a été observée très tôt dans le domaine, notamment en 2000 dans les travaux de P. Collins *et al.*²⁸ Ce groupe a interprété des expériences de thermoélectricité en termes de dopage des nanotubes par l'oxygène. Il a ensuite été montré par l'équipe de Ph. Avouris à IBM qu'un transistor à nanotubes de type p à l'air est converti en transistor de type n lorsqu'il est recuit sous vide. Ce groupe a interprété cette conversion en termes de modification de l'interface nanotube-métal au niveau du contact de source du transistor.²⁹ Enfin, plus récemment, l'équipe de R. Martel à Montréal a mis en évidence le rôle de l'eau à la surface du SiO₂ (et plus précisément du couple redox de l'oxygène dissout dans l'eau) dans le comportement de type p des transistors à nanotubes mesurés à l'air.³⁰ En revanche, jusqu'à ce jour, aucune étude ne s'est intéressée de façon détaillée au rôle de l'environnement sur les interfaces nanotubes/Si dans le cadre des cellules photovoltaïques. La figure 4.15 montre pourtant que ces effets et leur maîtrise sont critiques. En effet, le V_{OC} des cellules évolue très sensiblement en fonction des conditions environnementales. A partir d'une même cellule, les valeurs de V_{OC} sont mesurées à l'air, sous vide, sous vide après un recuit à 100 °C (2,5 h) permettant d'éliminer l'eau adsorbée et enfin, une fois la cellule remise à l'air. Contrairement à ce qui est considéré dans la littérature, l'utilisation de nSi dans une cellule NTCs/Si n'est pas la seule voie permettant d'obtenir de grands V_{OC} . En effet, le dopage des tubes induit par l'environnement a un grand rôle permettant notamment de développer sur pSi un V_{OC} important lorsque les cellules sont sous vide. Comme le montre la figure 4.15, une fois sous vide les NTCs jouent le rôle du matériau de type n dans la jonction carbone/silicium et permettent donc de réaliser une meilleure séparation de charges sur pSi que sur nSi. La différence entre les signes de V_{OC} mesurés sur nSi et pSi s'explique très naturellement par les différents diagrammes de bandes associés. Sous air, les NTCs jouent le rôle de collecteur de trous sur nSi comme sur pSi tandis que le silicium assure le transport des électrons. Une fois sous vide, les rôles des NTCs et du silicium s'inversent dans le cas des interfaces composées de pSi, le silicium devenant le collecteur de trous et les films de NTCs le collecteur d'électrons.

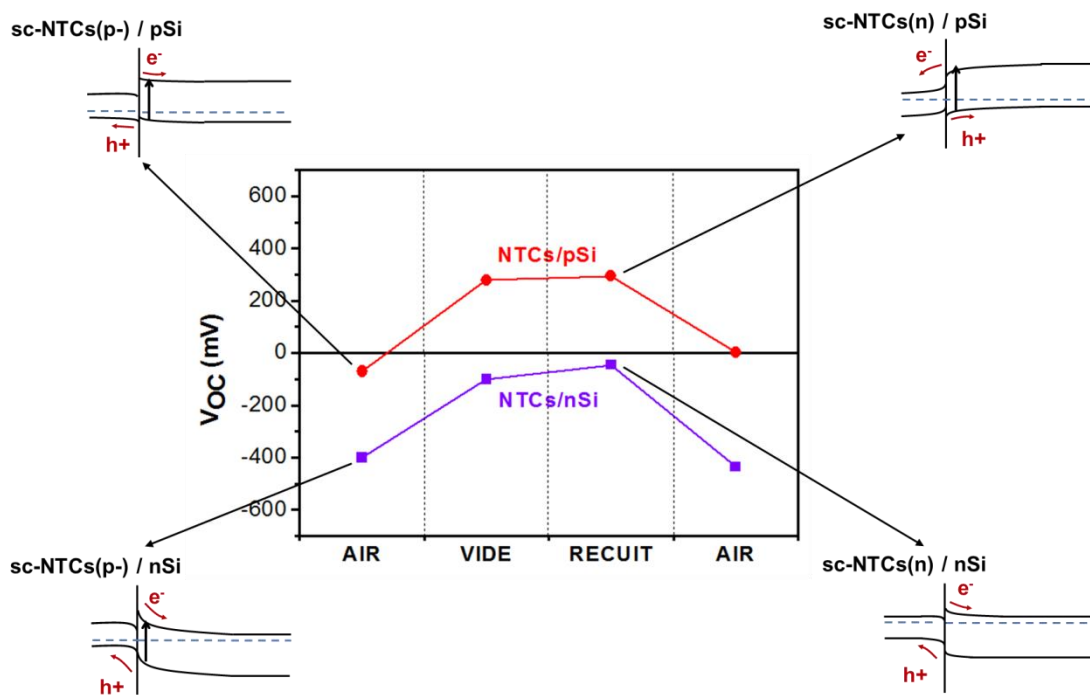


Figure 4.15 - Evolution du V_{oc} et diagrammes de bande associés en fonction des conditions environnementales pour des interfaces NTCs/Si. Les diagrammes de bandes sont représentés uniquement dans le cas des NTCs semiconducteurs par souci de clarté.

Cette évolution liée au dopage des nanotubes par l'air et l'eau est nettement moins prononcée dans le cas du rGO quelles que soient les conditions de réduction (figure 4.16). Cette plus faible sensibilité à l'environnement (résumée sur la figure 4.17) est bien sûr un très gros avantage pour les films de rGO et provient notamment du caractère plus couvrant des films de grands feuillets en comparaison des NTCs (qui forment plutôt un « treillis » incomplet à la surface du Si). Les films de rGO réalisés, bien qu'extrêmement fins, s'avèrent donc particulièrement efficaces pour passiver l'interface carbone/silicium.

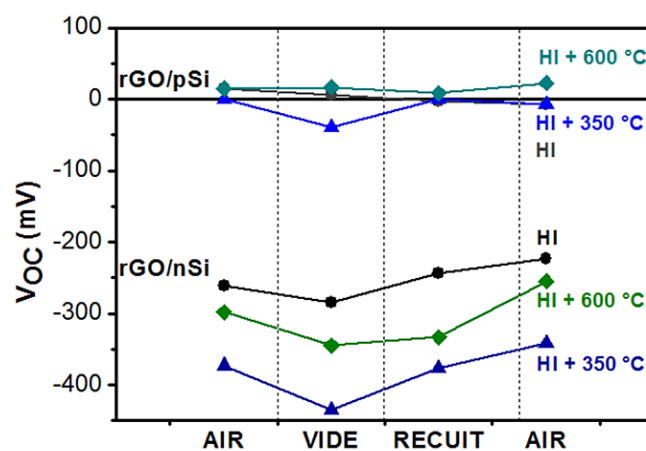


Figure 4.16 - Evolution du V_{oc} des cellules PV en fonction des conditions environnementales pour des interfaces rGO/Si.

Ces résultats permettent d'envisager l'utilisation de ces interfaces carbone/silicium pour étudier les effets de dopage des nano-objets carbonés. Les interfaces à base de NTCs représentent des plateformes relativement sensibles aux conditions environnementales contrairement aux jonctions à base de rGO.

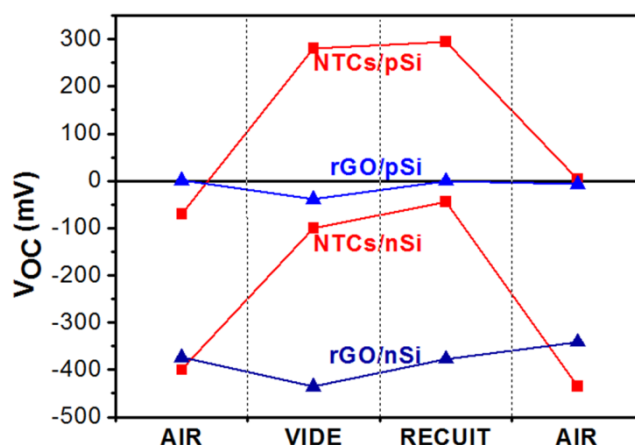


Figure 4.17 - Comparaison de la sensibilité à l'environnement des cellules à base de NTCs et de rGO pour des interfaces NTCs/Si et rGO/Si après réduction chimique au HI et recuit à 350 °C.

5.2. Une plateforme d'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone

L'excellente mobilité des charges dans les NTCs en fait un matériau très étudié pour des applications potentielles en électronique ou dans le domaine du photovoltaïque organique. Pour l'électronique, il est important de pouvoir ajuster de façon précise le dopage des NTCs, par exemple pour en faire le canal de transistors de type n ou de type p. Pour l'optoélectronique, il peut être intéressant de combiner les propriétés de conduction des NTCs aux propriétés optiques de molécules. Dans les deux cas, la chimie peut permettre de créer des matériaux hybrides NTCs/molécules aux propriétés améliorées ou mieux adaptées à une utilisation particulière. Le laboratoire étudie notamment différentes voies de fonctionnalisation covalente et non-covalente des NTCs.³¹⁻³⁴ Dans cette partie nous souhaitons montrer (de façon préliminaire) que les cellules PV réalisées peuvent être exploitées comme un outil d'évaluation des effets de la fonctionnalisation des NTCs.

Le premier exemple consiste à suivre l'évolution des performances d'une cellule PV composée d'un film mince de NTCs (film de 2 couches réalisé par transfert d'un film hémisphérique) sur silicium de type p lorsque des molécules sont déposées progressivement sur ces nanotubes (gouttes de 10 μ L pour chaque dépôt, mesure effectuée après séchage). Nous avons choisi, dans ce cas, des porphyrines de zinc (ZnP -

figure 4.18.a) connues pour favoriser, a priori, un transfert d'électrons vers les nanotubes (dopage attendu de type n). La figure 4.18.b montre en particulier l'évolution du V_{OC} lors du séchage successif, sur le film de NTCs, de gouttes de solution de ZnP dans du dichlorométhane. On constate que le V_{OC} initialement négatif change de signe et augmente régulièrement. Les nanotubes qui formaient l'émetteur d'électrons, deviennent progressivement le collecteur : initialement dopés "légèrement plus p" que le pSi, ils deviennent progressivement dopés de façon légèrement n à mesure des dépôts. Les effets observés dans cet exemple sont faibles ($\Delta V_{OC} \sim 30\text{mV}$) mais il est particulièrement intéressant de remarquer la grande précision de cette mesure puisque des évolutions de V_{OC} de quelques mV sont aisément discriminées.

Cela montre que, grâce à la finesse et à l'homogénéité des films de nano-objets formés par la méthode de transfert de films de tensioactifs, combinée à la sensibilité d'une mesure d'effet photovoltaïque, ces cellules de fabrication ultrasimple, constituent un instrument de mesure précis pour de futures études de dopage. Le laboratoire poursuivra ces études dans le cas des NTCs, du rGO et du graphène, en particulier dans le cas de méthodes de fonctionnalisation chimiques covalentes et non covalentes.

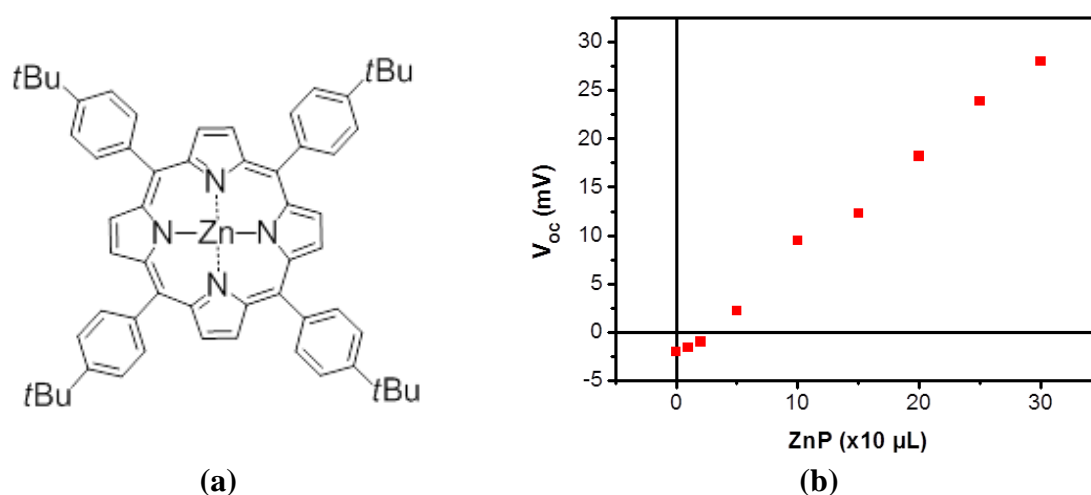


Figure 4.18 - Exemple de suivi de l'effet de dopage d'un film de NTCs par des porphyrines grâce à l'effet photovoltaïque. (a) Molécule de 5,10,15,20-tétra(4-terbutyl-phenyl)porphyrine de zinc (ZnP) considérée. (b) Evolution de V_{OC} en fonction de l'ajout de gouttes de porphyrines depuis une solution de dichloroéthane.

Toutes les études PV rapportées dans cette thèse ont été réalisées en lumière blanche. Avant de conclure ce chapitre, il est intéressant de montrer que l'effet photovoltaïque peut également être un outil puissant pour des études de fonctionnalisation des matériaux carbonés lorsqu'une lumière monochromatique est utilisée. Il s'agit alors de réaliser une spectroscopie de la photoconductivité.

Pour illustrer ce point, l'expérience décrite ci-dessus (séchage de gouttes de ZnP dans le dichloroéthane sur des cellules NTCs/pSi) a également été réalisée en fonction de la

longueur d'onde. Dans cette expérience, la lumière blanche d'une lampe au xénon est filtrée par un monochromateur, passe par un modulateur (roue crantée tournant à la fréquence f) puis est focalisée sur la cellule PV via une fibre optique et un ensemble de lentilles (figure 4.19). A $V = 0$ V, le courant I_{SC} est filtré par une détection synchrone afin d'en extraire la composante à la fréquence f . Cela permet notamment d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit en supprimant tout effet de la lumière ambiante résiduelle. Ce signal I_λ est ensuite mesuré en fonction de la longueur d'onde incidente ce qui permet d'exciter de façon spécifique les matériaux en présence en fonction de leur spectre d'absorption. Ce spectre est peu structuré dans le cas du silicium mais présente des maxima caractéristiques dans le cas des nanotubes et des molécules.

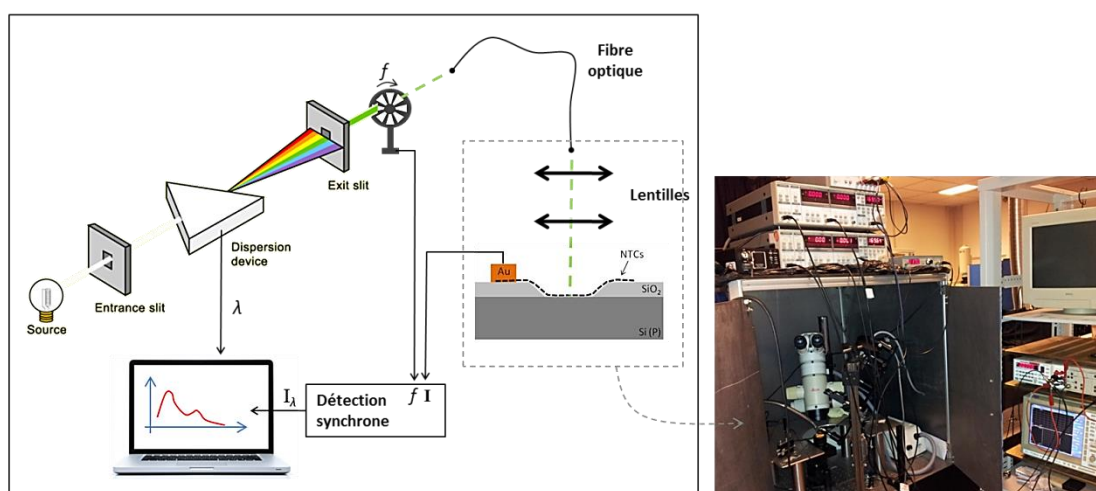


Figure 4.19 - Schéma de principe des mesures de photocourant et dispositif expérimental.

Une première mesure est réalisée sur l'interface NTCs/pSi avant tout ajout de porphyrines (figure 4.20.a - courbe noire). Comme le montre la figure 4.20.a le signal augmente dans un premier temps avec l'ajout des gouttes de porphyrines ZnP (l'augmentation maximale de l'aire sous la courbe est d'un facteur 1,55). Cette observation confirme que le dopage induit sur les NTCs par les porphyrines ZnP est bien de type n ce qui tend à augmenter la hauteur de barrière à l'interface avec du silicium de type p. La séparation de charge est donc de plus en plus efficace lors des premiers ajouts de porphyrine ce qui permet de collecter davantage de courant dans le circuit extérieur. Le signal intégré décroît ensuite lors du dépôt de gouttes supplémentaires. Notons que ces courbes présentent des structures piquées correspondant aux variations d'intensité dans le spectre d'émission de la lampe au xénon (dans l'évolution en cours de ce banc de mesure, ces structures sont éliminées par la mesure simultanée de l'intensité émise par la source à chaque longueur d'onde).

L'augmentation initiale du signal intégré correspond au résultat déjà observé en lumière blanche sur la figure 4.18.b et l'augmentation de V_{OC} s'accompagne d'une augmentation de

I_{SC} . Mais cette mesure par spectroscopie est plus puissante puisqu'elle permet de détailler les gammes de longueur d'ondes auxquelles les effets sont importants ou négligeables. Pour des films de molécules épais, la diminution globale de l'aire sous la courbe montre que les molécules commencent à jouer le rôle d'un filtre de la lumière incidente, diminuant ainsi l'intensité atteignant le silicium. Pour mettre en évidence cet effet, la figure 4.20.b montre la différence entre le spectre initial et le spectre final. Cette différence, qui supprime les inhomogénéités d'intensité dues à la lampe, montre que le "filtre" constitué par les molécules de ZnP possède bien le même spectre d'absorption que les molécules en solution.

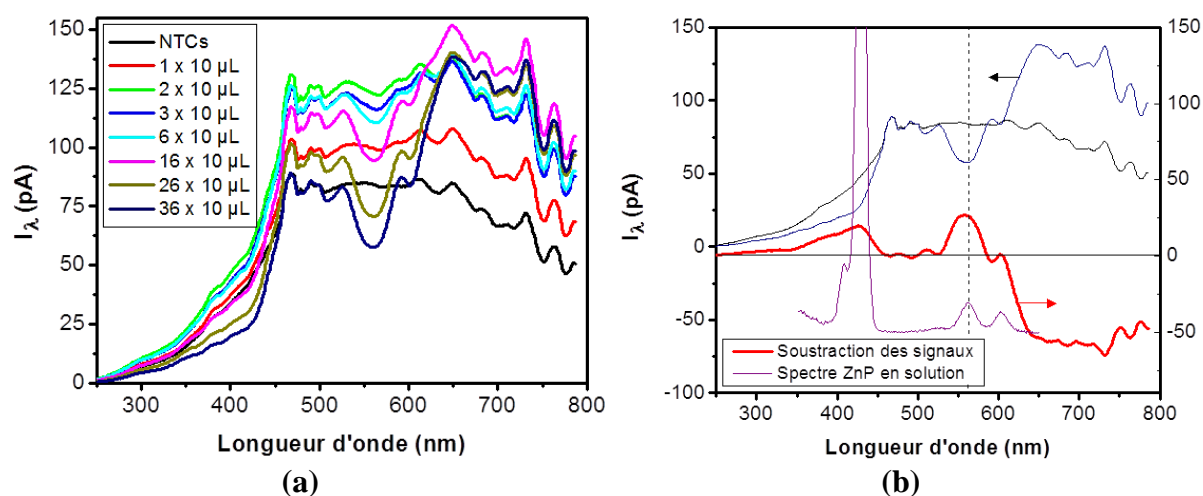


Figure 4.20 - Spectroscopie de photoconductivité. (a) Evolution du photocourant avec la quantité de porphyrines ZnP ajoutée à l'interface en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. (b) Soustraction des signaux initiaux et finaux (tracé rouge) et pics caractéristiques des porphyrines en solution (tracé violet).

Bien entendu cette étude est préliminaire mais elle montre déjà que les électrodes réalisées, de par leur finesse et leur conductivité, permettent la mise en place de ces mesures originales. Dans les études rapportées dans la littérature, l'absorption est toujours considérée comme très majoritairement limitée au seul silicium. L'utilisation de nanotubes présentant de faibles dispersions en chiralités comme les nanotubes de type CoMoCat (et ayant donc des spectres d'absorption structurés) ou l'utilisation de nanotubes fonctionnalisés associés à ces mesures spectroscopique, permettra de mieux prendre en compte l'impact de l'absorption par les composés carbonés. Le LEM, qui développe une intense activité en chimie sur la fonctionnalisation des nanotubes (et plus récemment du graphène) par des chromophores est particulièrement intéressé par le développement de ce type de mesures au-delà de ce travail de thèse.

Conclusion

Les électrodes transparentes réalisées par nos méthodes d'assemblage peuvent être intégrées dans divers dispositifs tels que des cellules PV. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux cellules réalisées par transfert de films de nano-objets carbonés sur silicium. Ces cellules sont le cœur d'un domaine d'étude récent et particulièrement actif ces dernières années. Tandis qu'une véritable course aux rendements est engagée la contribution de cette thèse s'inscrit dans un tout autre plan. En effet, notre étude est davantage axée vers la compréhension des mécanismes de séparation de charge et vers l'exploitation de la sensibilité de ces interfaces.

La TRMC se révèle être un outil de choix lorsqu'il s'agit d'analyser sans contact les séparations de charge induites par les caractéristiques des jonctions créées. Dans ce contexte, la méthode d'assemblage permet d'ajuster les propriétés du film carboné et d'analyser les changements induits au niveau des signaux collectés. L'étude de l'évolution des caractéristiques photovoltaïques mesurée par TRMC et à l'échelle des cellules solaires réalisées démontre que ces deux approches sont complémentaires. Ces travaux posent les jalons de futures études plus approfondies sur les mécanismes impliqués et sur l'évaluation précise des propriétés de photoconductivité de ces interfaces. En particulier, l'ajustement des propriétés électriques et optiques des films, couplé à la sensibilité de ces jonctions, permet d'envisager l'exploitation des interfaces créées pour étudier les phénomènes de dopage et la fonctionnalisation.

Références bibliographiques

1. Slaoui, A., Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques. *Techniques de l'ingénieur* **2010**, NM 5 200, 1-10.
2. Sayad, Y. Détermination de la longueur de diffusion des porteurs de charge minoritaires dans le silicium cristallin par interaction lumière matière. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
3. Tung, V. C.; Huang, J.-H.; Kim, J.; Smith, A. J.; Chu, C.-W.; Huang, J., Towards solution processed all-carbon solar cells: a perspective. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (7), 7810-7818.
4. Imahori, H.; Umeyama, T., Donor-Acceptor Nanoarchitecture on Semiconducting Electrodes for Solar Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (21), 9029-9039.
5. D'Souza, F.; Ito, O., Photosensitized electron transfer processes of nanocarbons applicable to solar cells. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (1), 86-96
6. Tune, D. D.; Flavel, B. S.; Krupke, R.; Shapter, J. G., Carbon Nanotube-Silicon Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (9), 1043-1055.
7. Wei, J.; Jia, Y.; Shu, Q.; Gu, Z.; Wang, K.; Zhuang, D.; Zhang, G.; Wang, Z.; Luo, J.; Cao, A.; Wu, D., Double-Walled Carbon Nanotube Solar Cells. *Nano Letters* **2007**, 7 (8), 2317-2321.
8. Jia, Y.; Wei, J.; Wang, K.; Cao, A.; Shu, Q.; Gui, X.; Zhu, Y.; Zhuang, D.; Zhang, G.; Ma, B.; Wang, L.; Liu, W.; Wang, Z.; Luo, J.; Wu, D., Nanotube-Silicon Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials* **2008**, 20 (23), 4594-4598.
9. Li, Z.; Kunets, V. P.; Saini, V.; Xu, Y.; Dervishi, E.; Salamo, G. J.; Biris, A. R.; Biris, A. S., SOCl_2 enhanced photovoltaic conversion of single wall carbon nanotube/n-silicon heterojunctions *Applied Physics Letters* **2008**, 93 (24), 243117.
10. Jia, Y.; Li, P.; Wei, J.; Cao, A.; Wang, K.; Li, C.; Zhuang, D.; Zhu, H.; Wu, D., Carbon nanotube films by filtration for nanotube-silicon heterojunction solar cells. *Materials Research Bulletin* **2010**, 45 (10), 1401-1405.
11. Ong, P.-L.; Euler, W. B.; Levitsky, I. A., Hybrid solar cells based on single-walled carbon nanotubes/Si heterojunctions *Nanotechnology* **2010**, 21 (10), 105203.
12. Castrucci, P.; Scilletta, C.; Gobbo, S. D.; Scarselli, M.; Camilli, L.; Simeoni, M.; Delley, B.; Continenza, A.; Crescenzi, M. D., Light harvesting with multiwall carbon nanotube/silicon heterojunctions *Nanotechnology* **2011**, 22 (11), 115701.
13. Jia, Y.; Cao, A.; Bai, X.; Li, Z.; Zhang, L.; Guo, N.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Ajayan, P. M., Achieving High Efficiency Silicon-Carbon Nanotube Heterojunction Solar Cells by Acid Doping. *Nano Letters* **2011**, 11 (5), 1901-1905.
14. Jia, Y.; Li, P.; Gui, X.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Zhang, L.; Cao, A.; Xu, Y., Encapsulated carbon nanotube-oxide-silicon solar cells with stable 10% efficiency *Applied Physics Letters* **2011**, 98 (13), 133115.
15. Jia, Y.; Cao, A.; Kang, F.; Li, P.; Gui, X.; Zhang, L.; Shi, E.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D., Strong and reversible modulation of carbon nanotube-silicon heterojunction solar cells by an interfacial oxide layer *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, 14 (23), 8391-8396.
16. Jung, Y.; Li, X.; Rajan, N. K.; Taylor, A. D.; Reed, M. A., Record High Efficiency Single-Walled Carbon Nanotube/Silicon p-n Junction Solar Cells. *Nano Letters* **2013**, 13 (1), 95-99.
17. Shi, E.; Zhang, L.; Li, Z.; Li, P.; Shang, Y.; Jia, Y.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Zhang, S.; Cao, A., TiO_2 -Coated Carbon Nanotube-Silicon Solar Cells with Efficiency of 15%. *Scientific Reports* **2012**, 2, 884.

18. Miao, X.; Tongay, S.; Petterson, M. K.; Berke, K.; Rinzler, A. G.; Appleton, B. R.; Hebard, A. F., High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Letters* **2012**, *12* (6), 2745–2750.
19. Li, X.; Xie, D.; Park, H.; Zhu, M.; Zeng, T. H.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Kong, J.; Zhu, H., Ion doping of graphene for high-efficiency heterojunction solar cells. *Nanoscale* **2013**, *5* (5), 1945–1948.
20. An, X.; Liu, F.; Jung, Y. J.; Kar, S., Tunable Graphene–Silicon Heterojunctions for Ultrasensitive Photodetection. *Nano Letters* **2013**, *13* (3), 909–916.
21. Cui, T.; Lv, R.; Huang, Z.-H.; Chen, S.; Zhang, Z.; Gan, X.; Jia, Y.; Li, X.; Wang, K.; Wu, D.; Kang, F., Enhanced efficiency of graphene/silicon heterojunction solar cells by molecular doping. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**.
22. Grabowska, E.; Zaleska, A.; Sorgues, S.; Kunst, M.; Etcheberry, A.; Colbeau-Justin, C.; Remita, H., Modification of Titanium(IV) Dioxide with Small Silver Nanoparticles: Application in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (4), 1955–1962.
23. Kowalska, E.; Remita, H.; Colbeau-Justin, C.; Hupka, J.; Belloni, J., Modification of Titanium Dioxide with Platinum Ions and Clusters: Application in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (4), 1124–1131.
24. Kunst, M.; Müller, G.; Schmidt, R.; Wetzel, H., Surface and volume decay processes in semiconductors studied by contactless transient photoconductivity measurements. *Applied Physics A* **1988**, *46* (7), 77–85.
25. Kunst, M.; Grunow, P., Characterization of multicrystalline silicon wafers by non-invasive measurements. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004**, *83* (4), 409–419.
26. Klein, D.; Wuensch, F.; Kunst, M., The determination of charge-carrier lifetime in silicon. *Physica Status Solidi (b)* **2008**, *245* (9), 1865–1876.
27. Swiatkowski, C.; Sanders, A.; Buhre, K. D.; Kunst, M., Charge-carrier kinetics in semiconductors by microwave conductivity measurements *Journal of Applied Physics* **1995**, *78* (3), 1763.
28. Collins, P. G.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, A., Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science* **2000**, *287* (5459), 1801–1804.
29. Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P., Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors *Applied Physics Letters* **2002**, *80* (15), 2773.
30. Aguirre, C. M.; Levesque, P. L.; Paillet, M.; Lapointe, F.; St-Antoine, B. C.; Desjardins, P.; Martel, R., The Role of the Oxygen/Water Redox Couple in Suppressing Electron Conduction in Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2009**, *21* (30), 3087–3091.
31. Campidelli, S. p.; Ballesteros, B.; Filoramo, A.; Díaz, D. D. a.; Torre, G. d. I.; Torres, T. s.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Kiessling, D.; Werner, F.; Sgobba, V.; Guldi, D. M.; Cioffi, C.; Prato, M.; Bourgoin, J.-P., Facile Decoration of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes with Phthalocyanines via “Click Chemistry”. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (34), 11503–11509.
32. Palacin, T.; Khanh, H. L.; Joussetme, B.; Jegou, P.; Filoramo, A.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Campidelli, S. p., Efficient Functionalization of Carbon Nanotubes with Porphyrin Dendrons via Click Chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (42), 15394–15402.
33. Ho, K. H. L.; Rivier, L.; Joussetme, B.; Jégou, P.; Filoramo, A.; Campidelli, S., Zn-porphyrin/Zn-phthalocyanine dendron for SWNT functionalisation. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8731–8733.
34. Hijazi, I.; Joussetme, B.; Jégou, P.; Filoramo, A.; Campidelli, S., Formation of linear and hyperbranched porphyrin polymers on carbon nanotubes via a CuAAC “grafting from” approach. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 20936–20942.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'assemblage contrôlé de nano-objets sur surfaces par transfert de films de tensioactifs. L'insertion de nano-objets dans les films noirs présente des problèmes intrinsèques limitant l'utilisation de cette approche au transfert sur surfaces hydrophobes et planes à l'échelle atomique. De plus, le transfert de films noirs ne permet pas de contrôler la morphologie des films de nano-objets réalisés. Afin d'ouvrir le champ des possibilités de cette technique, nous avons développé une nouvelle approche compatible avec tous types de nano-objets et tous types de substrats. Le transfert est alors effectué par adhésion sur surface hydrophile, hydrophobe ou encore structurée, d'un film de géométrie hémisphérique ou d'un film vertical contenant un cœur aqueux de quelques centaines de nanomètres. Cette nouvelle approche permet le transfert sur de grandes surfaces de nano-objets de différentes structures et propriétés. Dans le cadre de ce manuscrit nous avons notamment établi le fort potentiel de ces techniques au travers des films de Nanotubes de Carbone (NTCs) et de feuillets de Graphène Oxydé (GO).

Les enjeux liés au contrôle morphologique des films de NTCs sont multiples. L'utilisation des méthodes de transfert développées permet d'ajuster les paramètres de densité et, dans une certaine mesure, l'alignement (radial ou dans une même direction) sur des substrats hydrophiles, hydrophobes ou encore structurés. La superposition de films monocouches permet de réaliser des électrodes transparentes aux propriétés optiques et électriques ajustées. Nous avons ainsi montré que notre méthode pouvait tout à fait s'installer comme une méthode accessible et efficace pour le contrôle des propriétés morphologiques et optoélectroniques des films de NTCs.

Apparenté au graphène et présentant des fonctions oxygénées permettant la formation de solutions colloïdales stables en milieu aqueux, le graphène oxydé est un nano-objet prometteur pour obtenir, après réduction, un analogue du graphène en grande quantité. Plusieurs défis ont été relevés au cours de cette thèse pour : *i*) assurer la dissociation des feuillets, *ii*) obtenir une solution monodisperse et stable dans le temps et *iii*) réaliser des films denses et homogènes de ce nano-objet. L'optimisation des conditions expérimentales de ces différentes étapes nous a permis d'assembler, dans un premier temps, des films de feuillets de petite dimension. Ayant pour objectif la réalisation d'électrodes transparentes, nous avons cherché à augmenter la taille des feuillets synthétisés afin de minimiser le nombre de jonctions inter-feuillets et donc la résistance des films obtenus. Pour ce faire, nous avons retravaillé sur l'oxydation du graphite ainsi que sur les procédés d'exfoliation

douce. Nous avons obtenu des solutions stables de feuillets de GO ayant une superficie au minimum quarante fois plus importante que celle des feuillets initialement étudiés. Un défi majeur restait à relever : celui de l'assemblage contrôlé de si grands feuillets. Pour cela nous avons exploité leurs propriétés d'assemblage à l'interface eau/air pour les transférer de façon efficace sur différentes surfaces. Parmi les points forts de notre approche nous pouvons mentionner que les feuillets déposés sont très peu pliés et non froissés, ce qui permet de réaliser des films multicouches extrêmement peu rugueux et d'épaisseur ajustée. Notre approche est donc particulièrement pertinente dans le domaine de l'assemblage du GO et possède des avantages supplémentaires vis-à-vis de la technique de Langmuir-Blodgett, référence dans le domaine. Fort de ce constat nous avons développé notre approche afin de réaliser des films à grande échelle. La conception d'une nouvelle cellule basée sur le transfert de films verticaux nous permet d'assurer la formation de films de grands feuillets de graphène oxydé sur des wafers entiers (tests réalisés jusqu'à des wafers de 8 pouces).

Les films de GO réalisés sont isolants et il est donc nécessaire d'optimiser les conditions de réduction afin de recouvrer, au moins en partie, les propriétés attendues du graphène. La mesure de ces propriétés nécessite des outils adaptés. A l'échelle d'un film continu, la mesure de la conductivité par la méthode quatre pointes est de loin la plus utilisée mais elle est incompatible avec la mesure de la conductivité de feuillets individuels. Celle-ci implique nécessairement une contrainte expérimentale pouvant être *i)* le dépôt d'électrodes sur les feuillets individuels par des procédés de lithographie ou *ii)* l'analyse de la conductivité par AFM, mais cette technique nécessite un substrat conducteur. Dans le cadre de cette thèse nous avons introduit la SECM (*Scanning Electrochemical Microscopy*) comme un outil de choix permettant d'analyser de façon non destructive la conductivité de films ou de feuillets individuels de rGO sur substrat isolant sans avoir à les connecter directement.

Deux critères principaux régissent l'efficacité de la réduction du GO : l'élimination des groupements oxygénés et la restauration des domaines conjugués. Dans le cadre de la réalisation d'électrodes transparentes, la première étape de la stratégie adoptée consiste en une réduction chimique permettant de transformer les groupements époxydes en groupements hydroxyles et d'éliminer une grande partie de ces derniers par chauffage (déshydratation). La deuxième étape consiste à recuire ces différents films à haute température sous vide ou dans une atmosphère d'acétylène. Dans tous les cas, les échantillons pré-réduits chimiquement présentent de meilleures conductivités que ceux directement recuits, ce qui justifie la stratégie en deux étapes adoptée. De plus, l'utilisation de molécules d'acétylène lors des recuits à haute température se révèle particulièrement intéressante puisque une restauration des domaines sp^2 allant de pair avec une amélioration

de la conductivité est observée. Ainsi, les électrodes à base de films de rGO recuits sous acétylène présentent des propriétés particulièrement intéressantes puisque, pour des transmittances très élevées ($> 92\%$), ces électrodes sont plus conductrices que la grande majorité des électrodes fabriquées à partir de rGO dont fait mention la littérature. De plus ces électrodes sont plus conductrices que celles réalisées par assemblage de feuillets de graphène exfolié (non-oxydé). La comparaison avec les électrodes à base de NTCs nécessite la prise en compte d'autres critères. En effet, comme nous l'avons montré dans le cas du GO, plus les feuillets sont de grande dimension, moins il y a de jonctions et donc moins la résistance du film est élevée. Le cas des films de NTCs est similaire puisque plus les nanotubes sont longs plus les films sont conducteurs. Il est cependant intéressant de constater que les performances de nos films de rGO recuits sous acétylène sont similaires, pour une transparence donnée, à celles de films réalisés à partir de nanotubes métalliques à 95% . La différence entre ces films ne se fait donc pas au niveau des performances mais bien au niveau des enjeux de fabrication de ces électrodes. Ainsi, s'il est effectivement possible de comparer ces électrodes en se basant sur leurs performances, il est plus judicieux de le faire vis-à-vis de l'application envisagée. L'assemblage des films de NTCs peut être directement réalisé sur les surfaces désirées tandis que les films de rGO nécessitent une étape de recuit à haute température pour atteindre les meilleures performances. Cependant, le coût de fabrication d'électrodes à base de rGO est compétitif comparé à celui des films de NTCs triés. Ces mêmes considérations peuvent par ailleurs être étendues aux autres films ultra-minces jouant le rôle d'électrodes transparentes. A l'heure actuelle aucun procédé de réduction du GO ne permet d'obtenir des conductivités comparables aux films de graphène CVD ou encore à l'ITO. Cependant, les enjeux économiques ou encore la résistance mécanique du matériau (pour l'ITO) font que les films de rGO présentent un réel intérêt.

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes également intéressés à l'intégration de films de morphologie contrôlée dans un dispositif photovoltaïque. Le principe de fonctionnement des cellules réalisées repose sur la séparation de charges à la jonction entre un film de nano-objets carbonés et une surface de silicium. L'étude de ces dispositifs a été effectuée par analyse des propriétés des cellules réalisées et par TRMC (*Time Resolved Microwave Conductivity*). Les analyses par TRMC permettent notamment d'accéder, sans contact, à la durée de vie des porteurs de charge en fonction des types d'interfaces créées. La modulation des propriétés de ces interfaces par la densité de nanotubes dans le cas des films de NTCs ou par le degré de réduction dans le cas des films de rGO permet d'évaluer les conditions optimales de séparation des charges. Dans ce domaine notre étude est préliminaire mais permet d'ores et déjà d'ouvrir plusieurs pistes de travail allant de la

compréhension des mécanismes de recombinaison dans ces cellules à l'étude du dopage des films carbonés.

L'assemblage contrôlé des nano-objets optimisé par les méthodes de transfert développées nous a permis d'établir de nombreuses collaborations et passerelles dans différents domaines. L'une des collaborations dans le domaine des NTCs concerne les travaux effectués au sein du Laboratoire d'Electronique Moléculaire sur l'obtention de NTCs fonctionnalisés (travaux dirigés par Pascale Chenevier). L'objectif de cette approche est de fonctionnaliser préférentiellement les NTCs métalliques par des groupements diazonium afin de leur faire perdre leurs propriétés de conductivité (figure 1.a). Lorsqu'elle est bien contrôlée, cette fonctionnalisation sélective permet d'obtenir des suspensions de NTCs où seuls les NTCs semiconducteurs possèdent encore leurs propriétés électroniques originelles.

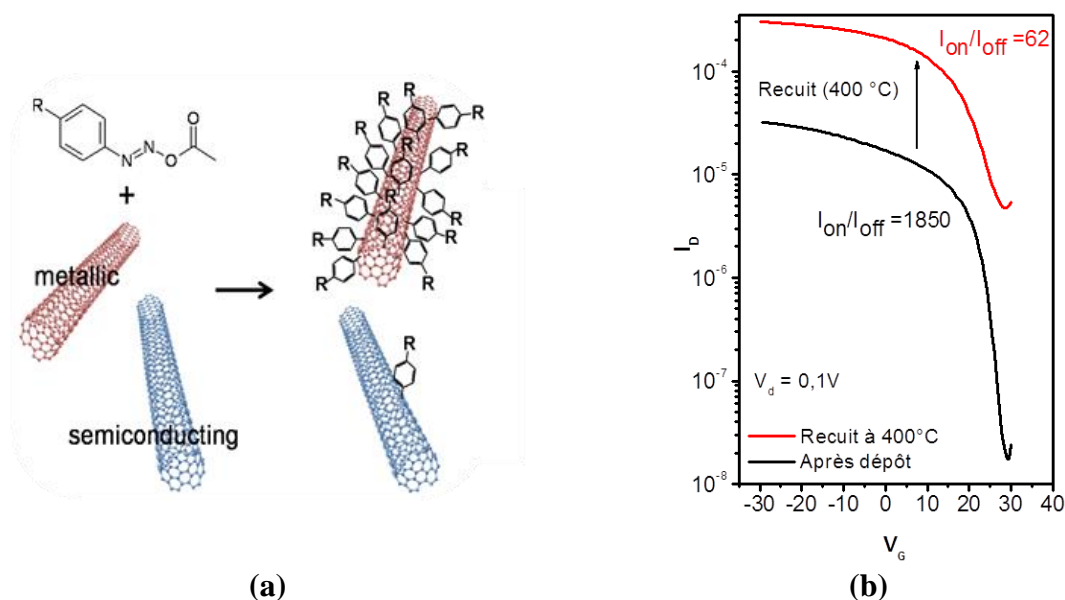


Figure 1 - Fonctionnalisation des NTCs et réalisation de transistors. (a) Représentation schématique de la fonctionnalisation préférentielle de NTCs métalliques. (b) Exemple des caractéristiques d'un des transistors réalisés avec une diminution significative du ratio $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ après recuit à 400 °C sous vide entraînant la dé-fonctionnalisation des nanotubes métalliques.

A partir de ces suspensions de NTCs fonctionnalisés nos travaux sur l'assemblage permettent d'optimiser les densités en NTCs et également de réaliser des films sur de grandes surfaces (transfert effectué sur wafers de 2 pouces). Après transfert, différents procédés de lithographie permettent de réaliser des transistors à base de réseaux denses de nanotubes dont les propriétés peuvent être évaluées en fonction des caractéristiques morphologiques du film et de la fonctionnalisation des nanotubes.

Notons que pour cette étude, les principaux atouts de la méthode de dépôt sont pleinement exploités : l'obtention de bons transistors à base de réseaux nécessite en effet des films denses (pour augmenter la densité de courant) et extrêmement fins (des films épais réduisent la qualité du couplage capacitif avec la grille par écrantage du champ par les nanotubes les plus proches de la surface). Par ailleurs, étudier l'effet de la fonctionnalisation nécessite de contrôler de façon reproductible la densité des réseaux. Enfin, à ce stade des expériences, les nanotubes fonctionnalisés de façon très sélective restent un matériau rare. L'emploi d'une méthode pour laquelle tous les nanotubes engagés sont utilisés s'avère particulièrement bénéfique pour le laboratoire (plusieurs wafers de deux pouces sont nécessaires pour chaque série de transistors ce qui représenterait une consommation déraisonnable pour une technique de type *spin coating*).

Notre technique d'assemblage contrôlé de feuillets de GO a également permis d'analyser les propriétés de membranes de GO en tant que plaques vibrantes de transducteurs acoustiques de type cMUT (*Micro-Transducteurs Ultrasoniques capacitifs*) haute-résolution. Suivant un cahier des charges bien précis, plusieurs films de GO (et de rGO après réduction à l'hydrazine) ont été réalisés puis suspendus par gravure d'un canal de silicium. Les propriétés de ces membranes sont actuellement étudiées, dans le cadre d'une thèse, au CEA Leti.

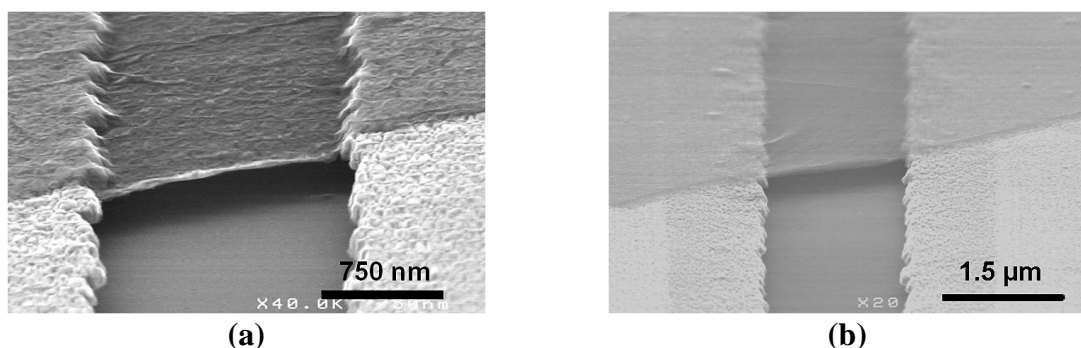


Figure 2 - Membranes suspendues de GO. (a) Film de petits feuillets (GO1) formé par trois dépôts successifs d'une monocouche dense. (b) Grand feuillet (GO2) individuel.

La figure 2.a montre une des membranes réalisées par mise en suspension d'un film de petits feuillets multicouches. La suspension de grands feuillets de GO peut également être assurée et permet ainsi de former une membrane constituée d'un feuillet unique (figure 2.b). Notre approche est donc particulièrement pertinente dans ce domaine également. Dans le contexte des membranes suspendues, l'un des atouts particulièrement appréciables de notre méthode vient de l'absence de plis dans les feuillets de GO déposés.

Parmi les thématiques dans lesquelles les travaux de cette thèse seront également poursuivis, la réduction du GO occupe une place de première importance. L'efficacité de la réduction et de la restauration des structures sp^2 permet d'envisager une amélioration supplémentaire des performances des électrodes transparentes formées. Par ailleurs, la réduction localisée du GO est également envisagée. L'objectif ici est de pouvoir, à terme, établir des pistes conductrices au sein de films ou de feuillets individuels initialement isolants. Cette réduction locale est possible grâce à la SECM permettant de générer localement des espèces réductrices à l'électrode de travail. Ces travaux s'effectuent au Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces (CEA Iramis, SPCSI) sous la direction de Renaud Cornut. Les premiers résultats dans le domaine sont extrêmement prometteurs (figure 3).

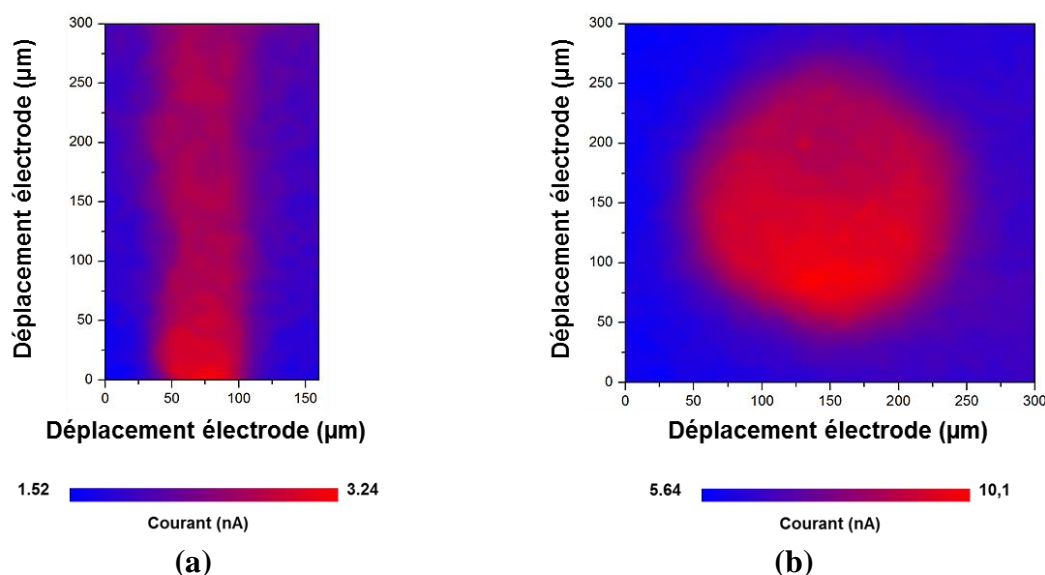


Figure 3 - Exemple d'images SECM montrant la réduction localisée de films de GO par application d'un potentiel à la microélectrode, lorsqu'une espèce est initialement présente en solution à l'état oxydé. Initialement isolant, les films de GO deviennent localement conducteurs sur des zones ayant différentes géométries possibles. (a) Formation d'un trait par passage de l'électrode sur la surface du film. (b) Formation d'un spot réduit par un pulse à la microélectrode.

Par ailleurs, soulignons que les perspectives ouvertes par les travaux de cette thèse ne se limitent pas aux domaines de l'assemblage et de la réduction comme en témoigne la collaboration établie avec l'Université de Seoul (*Seoul National University*) sur les arrangements cristallins des solutions de grands feuillets de GO synthétisés.

Tandis que le graphène oxydé n'avait jamais été étudié au sein du groupe avant cette thèse, les travaux réalisés permettent d'entrevoir le très grand potentiel de ce matériau. L'exploration future de ses propriétés ne peut se faire que grâce aux différentes études menées sur la synthèse de grands feuillets et sur notre capacité à les assembler de manière

contrôlée ou à les réduire efficacement avant de les intégrer dans des dispositifs. La contribution de ces travaux de thèse dans chacune de ces problématiques a permis et permettra assurément des avancées significatives dans le domaine du GO et, plus généralement, dans le domaine en pleine expansion des nano-objets carbonés.

Annexe

Dans cette partie nous ne revenons pas en détail sur les différents travaux d'optimisation réalisés afin de présenter de façon concise les protocoles expérimentaux permettant d'obtenir les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse.

Préparation des surfaces de silicium hydrogéné

Fournisseurs : Neyco (silicium), Sigma Aldrich (produits chimiques)

Des plaquettes de silicium d'orientation (111) et de type n (1-20 Ωcm) sont tout d'abord nettoyées et dégraissées à l'aide de solvants organiques (éthanol puis acétone) avec rinçage abondant à l'eau ultrapure (miliQ - 18.2 M Ω) après chaque nettoyage. Les plaquettes sont ensuite placées pendant 30 minutes dans une solution dite « piranha » (1 volume d'eau oxygénée 33 % et 3 volumes d'acide sulfurique). Pendant le nettoyage le mélange est maintenu à chaud (environ 75 °C). Après cette étape, le silicium est à nouveau abondamment rincé à l'eau ultrapure avant d'être plongé dans une solution de gravure de fluorure d'ammonium à 40 % (préalablement désoxygénée par un barbotage intense à l'argon pendant au moins 30 minutes). Après 5 minutes de gravure, le substrat de silicium est abondamment rincé à l'eau ultrapure puis à nouveau plongé dans un mélange « piranha » fraîchement préparé pendant 10 minutes. Une nouvelle étape de rinçage à l'eau ultrapure est effectuée avant de plonger à nouveau le substrat dans une solution de fluorure d'ammonium à 40 % pendant 5 minutes. Le substrat récupéré est rincé une dernière fois à l'eau ultrapure. Cette procédure permet d'obtenir des surfaces de silicium hydrogéné avec un très bon état de surface et un angle de contact proche de 90°.

Préparation des suspensions de nanotubes de carbone

Fournisseurs : Sigma Aldrich (produits chimiques), Nanotubes de carbone monoparois HiPco (Carbon Nanotechnologies Inc.), Nanotubes de carbone monoparois triés métalliques ou semiconducteurs (95 % - NanoIntegris)

Préparation des suspensions de nanotubes de carbone

Les concentrations en SDBS utilisées dans le cadre de la mise en suspension des NTCs sont largement au-dessus de la concentration micellaire critique. Une première solution de tensioactifs est préparée à 1 mg/mL (4 CMC) de SDBS. Cette solution est soniquée dans un bain à ultrasons (60 W) pendant 10 minutes. A la fin de cette étape, la quantité désirée de NTCs est ajoutée à la solution soit sous forme de poudre (NTCs HiPco) soit sous forme de « bucky paper » de NTCs (NTCs triés). Les concentrations en NTCs considérées dans le cadre de nos manipulations vont de 0.5 à 2 mg/mL de NTCs. Après ajout des NTCs dans la solution, cette dernière est soniquée à l'aide d'une sonde à ultrasons (200 W, 2h - NTCs HiPco) ou d'un bain à ultrasons (60 W, 9h - NTCs triés). Les solutions obtenues sont stables dans le temps pendant plusieurs semaines.

Elimination des molécules tensioactives

Plusieurs procédures d'élimination des tensioactifs sans altération de la morphologie du film ont été testées. La plus efficace consiste à rincer au goutte à goutte les films déposés par de l'éthanol (gouttes formées par des pipettes Pasteur). Comme on peut le voir sur la figure 1 cette procédure est parfaitement adaptée pour enlever le film de tensioactifs sans altérer la morphologie des films de NTCs.

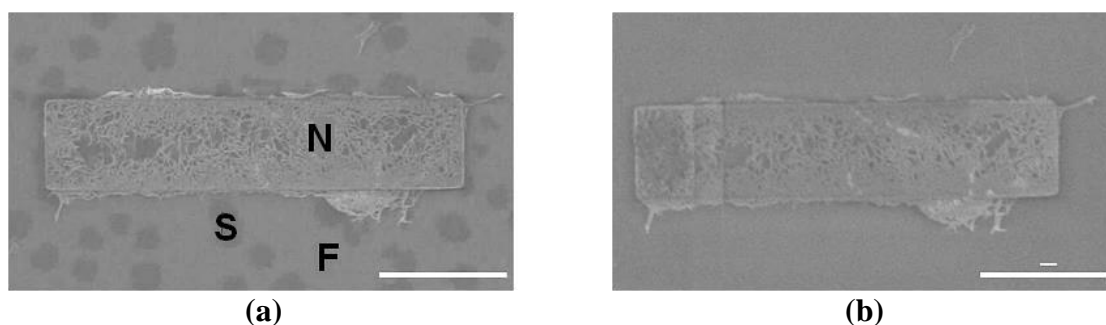


Figure 1 - Images MEB d'un film de NTCs déposé sur surface structurée hydrophobe (a) avant et (b) après lavage avec un goutte à goutte d'éthanol. Après dépôt, le film de tensioactifs n'est pas complètement couvrant et on distingue des zones avec (F) et sans (S) tensioactifs. N désigne la zone contenant les films de nanotubes et de tensioactifs. Echelle : 6.7 μm .

L'efficacité de cette élimination est confirmée par analyse XPS (KRATOS Axis Ultra DLD) où le signal S2s du soufre (dû à la présence de SDBS) disparaît après lavage (figure 2).

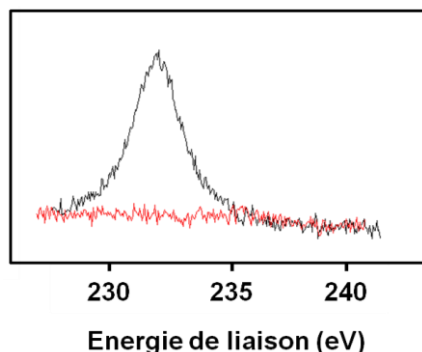


Figure 2 - Spectre XPS du signal S2s juste après transfert du film de tensioactifs (courbe noire) et après lavage à l'éthanol (courbe rouge).

Préparation des suspensions de petits feuillets de graphène oxydé (GO1) et élimination du tensioactif

Fournisseurs : Sigma Aldrich (produits chimiques), Sinocarbon Materials Technology Co., Ltd. (graphite oxydé)

Influence des temps de sonication et de centrifugation et préparation des suspensions de GO1

Nous présentons brièvement ici l'influence de quelques-uns des paramètres influant sur la qualité de l'exfoliation et sur la taille des feuillets obtenus à savoir : les temps de sonication (puissance fixée à 60 W - bain à ultrasons) et de centrifugation (vitesse fixée à 15652 g) pour une solution initialement concentrée en graphite oxydé à hauteur de 4 mg/mL. Pour chaque test effectué nous prélevons et analysons deux phases dans chaque Ependorf de 1 mL (figure 3) : 0,4 mL de surnageant 1 et 0,4 mL de surnageant 2 (le 0.2 mL restant étant composé de feuillets de graphite oxydé non exfoliés).

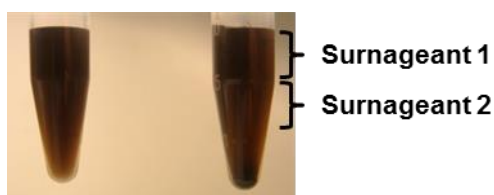


Figure 3 - Suspensions de GO obtenues après sonication (2h - 60 W - Ependorf de gauche) et après sonication et centrifugation (35 minutes - 15 652 g - Ependorf de droite).

De nombreuses solutions sont réalisées et systématiquement analysées. En effet, il est nécessaire d'évaluer l'importance de chaque paramètre d'exfoliation ou de tri (par centrifugation) sur la qualité (taille des feuillets, monodispersité) des suspensions obtenues (figure 4).

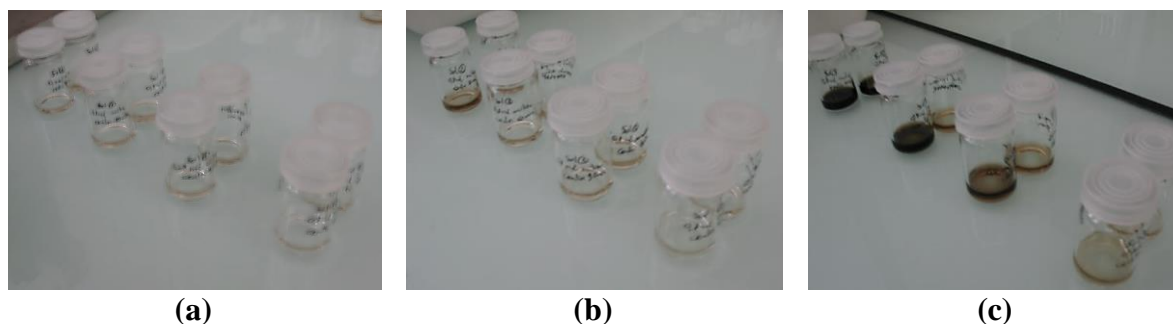


Figure 4 - Solutions obtenues en fonction des temps de sonication : (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min, des temps de centrifugation (de l'arrière vers l'avant 30, 60, 90 et 120 minutes) et du surnageant prélevé (sur chaque image à gauche : surnageant 2, à droite : surnageant 1).

Des dépôts sont réalisés sur silicium hydrophile ($\theta = 35^\circ$) pour chaque prélèvement. Pour les solutions ayant été placées au bain à ultrasons pendant 90 minutes et centrifugées pendant 30 minutes, la taille des feuillets est difficile à estimer, la surface étant recouverte d'une multitude de petits feuillets. Les résultats obtenus pour des temps de centrifugation de 120 minutes montrent que des feuillets d'environ $1\ \mu\text{m}$ sur la plus grande dimension sont également en suspension même si de nombreux petits feuillets sont également générés dans ces conditions (figure 5).

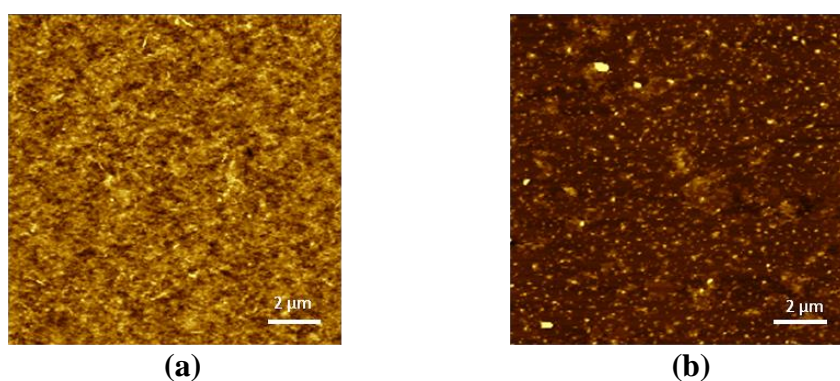


Figure 5 - Images AFM (dépôt sur substrat de silicium hydrophile) des feuillets contenus dans (a) le surnageant 1 après 90 minutes de sonication et 30 minutes de centrifugation ; b) le surnageant 2 après 90 minutes de sonication et 120 minutes de centrifugation.

A ce stade les suspensions obtenues ne sont pas monodisperses. Nous avons donc réalisé toute une étude paramétrique sur les conditions d'exfoliation, de centrifugation et de tri des feuillets afin de trouver les paramètres les plus favorables à l'obtention d'une

suspension monodisperse. Il serait inutile ici de décrire en détail la démarche, la figure 6 donne un rapide aperçu de l'ensemble des analyses réalisées à partir d'une concentration en GO initiale donnée.

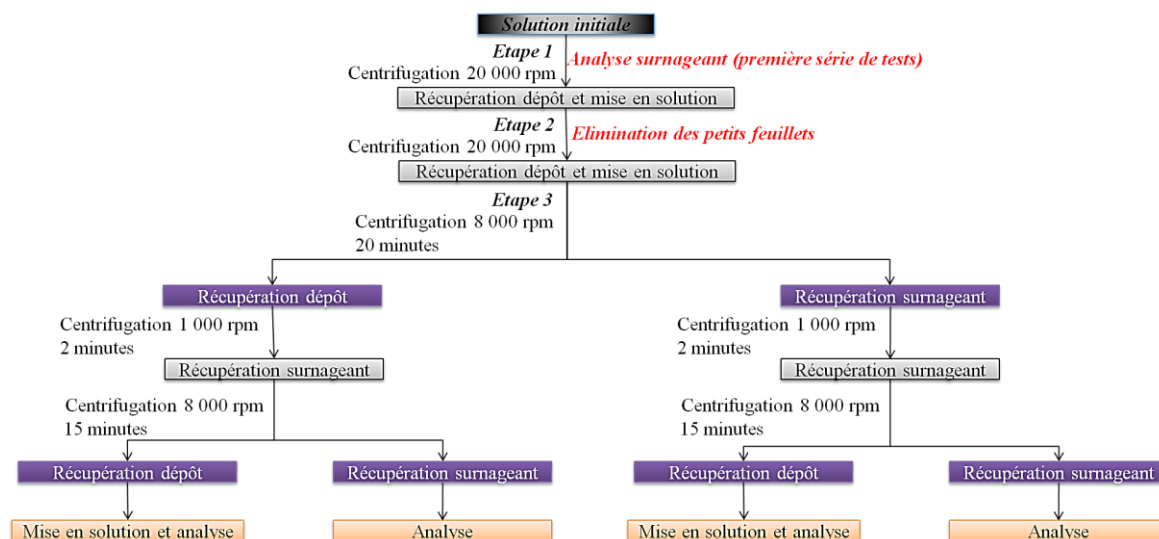


Figure 6 - Etapes de préparation des différentes solutions.

Que cela soit par traitement du dépôt ou du surnageant à la fin de l'étape 3, les solutions obtenues sont légèrement plus monodisperses. Afin de réduire davantage la dispersité la centrifugation à 2 504 g est remplacée par une centrifugation à 8 804 g. Une élimination des feuillets de plus petite taille ($< 0.1 \mu\text{m}^2$) a lieu au travers de quatre centrifugations à 22 539 g avec élimination entre chaque étape du surnageant. Par ailleurs, nous avons également optimisés certains paramètres de centrifugation afin d'obtenir des solutions de concentrations adaptées à notre méthode de dépôt. Nous présentons en figure 7 les paramètres de préparation retenus pour la préparation des suspensions GO1. A la solution préparée nous ajoutons une très faible quantité de tensioactif (0.6 CMC) afin d'assurer la stabilité et la répétabilité des bulles réalisées sans pour autant déposer de couches épaisses de tensioactifs sur la surface lors du transfert.

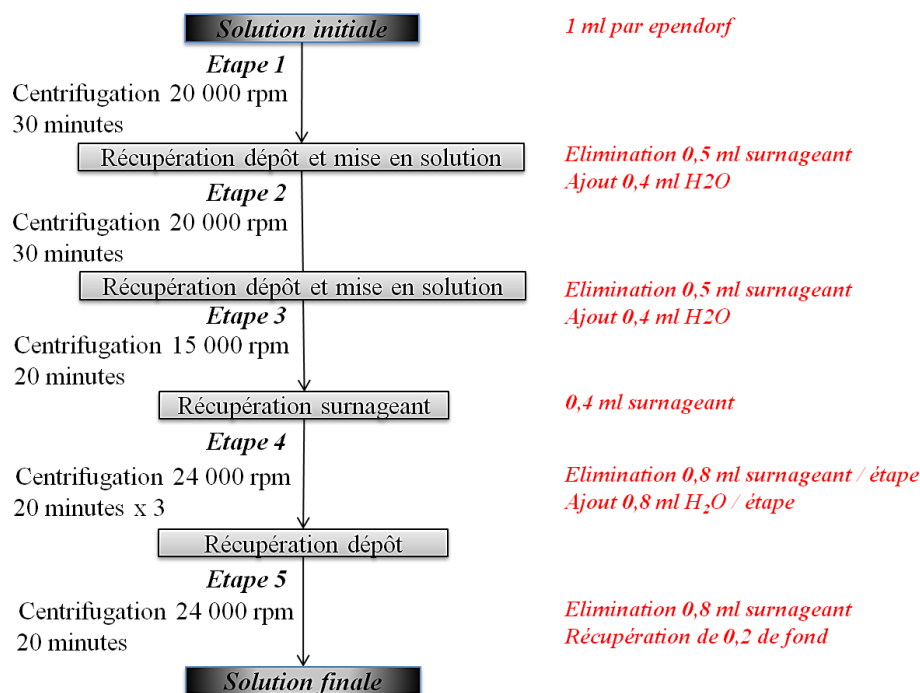


Figure 7 - Etapes de préparation de la solution GO1 retenue.

Elimination des molécules tensioactives

Après transfert des films de GO1 sur surface une procédure d'élimination des molécules tensioactives est appliquée. La concentration en tensioactifs au sein de la solution est faible et donc aucun film de tensioactifs n'est observable (contrairement à la figure 1.a). L'adhésion des feuillets sur la surface est forte ce qui nous permet d'éliminer les molécules de tensioactifs par un goutte à goutte d'eau distillée (à nouveau on observe par XPS que le signal du soufre disparaît après rinçage). Comme le montre la figure 8, cette élimination se fait en préservant la morphologie du film de GO1 déposé.

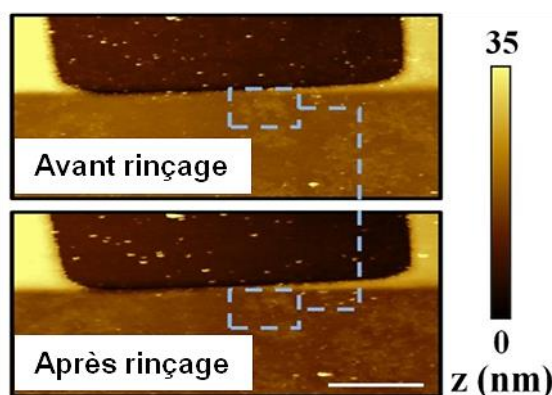


Figure 8 - Dépôt d'un film sous monocouche de GO1 sur surface structurée et préservation de la morphologie du film après élimination des molécules tensioactives.

Préparation des suspensions de grands feuillets de graphène oxydé (GO2) et élimination du tensioactif

Fournisseurs : Sigma Aldrich (produits chimiques), Qindao Xinghe Graphite Co., Ltd. (Graphite)

Préparation des suspensions de grands feuillets

L'oxydation réalisée sur le graphite correspond à une réaction de Hummers modifiée. 0.5 g de graphite, 25 mL de H_2SO_4 concentré et 2 g of NaNO_3 sont mélangés à 0 °C. Tandis que l'agitation est maintenue à 0 °C, 3 g de KMNO_4 sont ajoutés par petites portions. A la fin de cette étape, le mélange est maintenu sous agitation pendant 90 minutes et à 0 °C. Au bout de ces 90 minutes le mélange est chauffé à 35 °C et maintenu sous agitation pendant 2 heures. 50 mL d'eau distillé sont alors doucement ajoutés au mélange réactionnel. A la fin de l'addition, le mélange est agité pendant 30 minutes puis 2.5 mL de H_2O_2 (30%) sont ajoutés avant de laisser à nouveau le mélange sous agitation pendant 15 minutes.

Pour éviter toute étape de sonication qui fragmenterait les feuillets nous avons mis au point un procédé d'exfoliation douce. Le mélange réactionnel est séparé dans des tubes à centrifuger de 25 mL. Les étapes suivantes consistent en : 1) une centrifugation à 100 g, 2) une élimination de 20 mL de surnageant, 3) l'ajout de 20 mL d'eau distillée et 4) l'agitation du mélange à l'aide d'un vortex de laboratoire. Cette dernière étape permet d'exfolier le graphite oxydé en graphène oxydé. Lors de la quatrième répétition de ce cycle, la dernière agitation à l'aide du vortex entraîne la formation d'une structure gélifiée (*i.e.* d'un liquide cristallin) présentant une concentration en GO de 4 mg/mL.

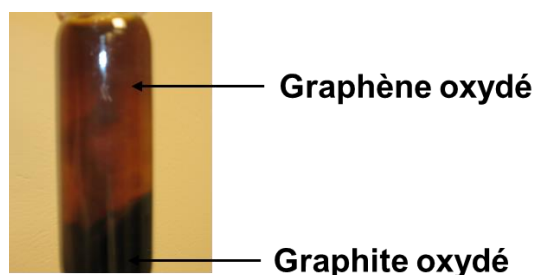


Figure 8 - Exfoliation du graphite oxydé et formation d'un liquide cristallin.

A partir de cette phase supérieure à 4 mg/mL de grands feuillets de GO (GO2) différentes solutions sont préparées. Pour un transfert de film hémisphérique les concentrations des solutions sont de 1.3 mg/mL de GO et 0.5 CMC de SDBS. Le transfert de film vertical de grande dimension nécessite un film plus stable et les concentrations

optimales sont de 0.73 mg/mL de GO pour des concentrations de SDBS allant de 1 CMC (wafers de 2 pouces) à 2 CMC (wafers de 8 pouces).

Élimination des molécules tensioactives

L'élimination des tensioactifs se fait en plusieurs étapes. La première étape consiste à rincer abondamment le film avec des gouttes d'éthanol (gouttes formées par des pipettes Pasteur). Une fois le film sec, un rinçage abondant à l'eau distillée (goutte à goutte) est effectué. Il est très important de réaliser ces deux étapes dans cet ordre, en effet, un rinçage à l'eau après dépôt entraîne une fragmentation du film.

Procédures de réduction des films de graphène oxydé

Fournisseur : Sigma Aldrich (produits chimiques)

Réduction chimique

Seule la réduction au HI est décrite ici. La réduction peut être réalisée par immersion du film dans le HI ou en phase vapeur grâce à un mélange HI:Acide acétique (2:5). Cette dernière condition de réduction permet de conserver l'intégrité des films, notamment pour ceux réalisés à l'échelle de wafers complets. Une fois le transfert des films effectué les substrats sont placés dans une enceinte close contenant le mélange HI:Acide acétique (40 °C, 24 h) (figure 9).

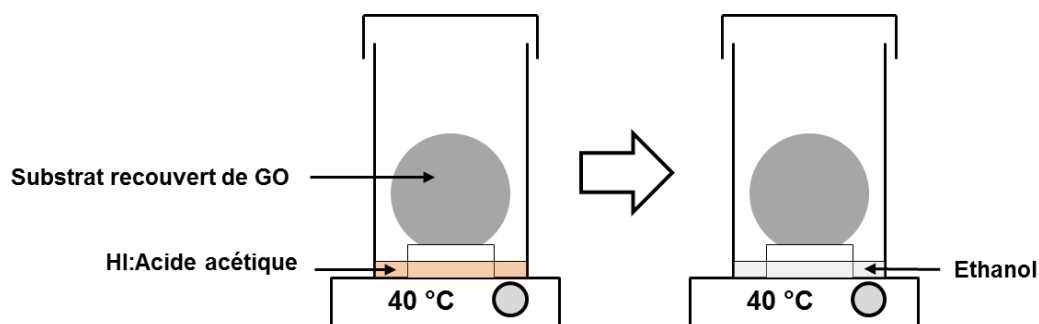


Figure 9 - Schéma représentant les étapes de réduction chimique en phase vapeur et d'élimination des traces acides par des vapeurs d'éthanol.

Pour éliminer les traces du mélange HI:Acide acétique du film de rGO ce dernier est transféré dans une deuxième enceinte contenant cette fois de l'éthanol (figure 9). L'élimination des traces acides est effectuée pendant 3 h (40 °C).

Recuits

Deux types de recuits sont effectués : sous vide et sous atmosphère d'acétylène. Dans le premier cas un vide est créé (10^{-6} mbar) avant de chauffer les échantillons à la température désirée suivant une rampe de 4 °C/min. Une fois la température de consigne atteinte, un palier est maintenu pendant 1h30 avant que four ne redescende en température durant une nuit.

Pour les expériences de réparation par l'acétylène les échantillons sont tout d'abord recuits à 350 °C sous vide. De l'hydrogène est utilisé afin d'éviter la formation de carbone amorphe. L'optimisation des conditions expérimentales a conduit à l'établissement d'un ratio de gaz injectés de: Ar : H₂ = 0.7 : 0.3 L/min avec injection de 0.02 L/min de C₂H₂ pendant 5 minutes à la température désirée. La rampe de température est établie à 20°C/min.

Assemblage contrôlé de graphène et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaïque

Cette thèse est dédiée à l'étude d'une nouvelle méthode de formation de films ultra-minces de nanomatériaux carbonés. Basée sur le transfert d'un film d'eau stabilisé par des tensioactifs, elle permet notamment la réalisation et l'étude de films de nanotubes de carbone et d'oxyde de graphène (GO) aux propriétés remarquables. L'efficacité de l'approche développée est prouvée au travers de l'ajustement précis des caractéristiques des films. Pour l'assemblage d'objets bidimensionnels cette approche est particulièrement pertinente puisque la planéité des feuillets de GO est conservée quelle que soit leur taille. Les avantages de l'approche ne se limitent pas à la réalisation de monocouches à morphologie contrôlée mais s'étendent à la réalisation de films multicouches d'épaisseur ajustée et de très faible rugosité. De plus, cette approche est modulable et permet le transfert de films de nano-objets sur des surfaces de différentes mouillabilités et de grandes dimensions (transfert à l'échelle de wafers). L'intérêt du graphène oxydé en tant qu'analogue du graphène ne se justifie que par une désoxygénation (réduction) efficace du matériau idéalement complétée par une réparation de sa structure sp^2 . Cette thèse aborde ces deux aspects. Les électrodes transparentes à base d'oxyde de graphène réduit (rGO) réalisées au cours de cette thèse sont parmi les plus performantes du domaine. Les résultats présentés incluent également un travail important sur les caractérisations électriques des feuillets individuels et des films de GO et de rGO. Ainsi, nous avons prouvé qu'il est possible de mesurer leur conductivité sans contact, par voie électrochimique (*Scanning Electrochemical Microscopy*). Même si les performances des électrodes en rGO n'atteignent pas celles des électrodes en graphène, les films réalisés peuvent d'ores et déjà être intégrés dans des dispositifs photovoltaïques. Nos travaux permettent de contribuer au domaine émergent des cellules basées sur l'hétérojonction entre film de nano-objets carbonés et silicium. Dans le cadre de cette thèse nous montrons en particulier que les analyses par *Time Resolved Microwave Conductivity* sont complémentaires des mesures effectuées à l'échelle des cellules photovoltaïques, chacune permettant de caractériser, sous des angles différents, l'efficacité de séparation des charges photo-induites. Les travaux réalisés au cours de cette thèse contribuent aux problématiques dépendantes d'assemblage et d'intégration des nano-objets carbonés dans des dispositifs en ouvrant de nombreuses perspectives dans ces domaines en rapide évolution.